

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-015464**

(43)Date of publication of application : **18.01.2002**

---

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

C22C 5/08

C23C 14/06

C23C 14/14

C23C 14/34

G11B 7/26

---

(21)Application number : **2000-395894** (71)Applicant : **KOBE STEEL LTD**

(22)Date of filing : **26.12.2000** (72)Inventor : **ONISHI TAKASHI**  
**TAKAGI KATSUHISA**  
**NAKAI JUNICHI**  
**FUJII HIDEO**

---

(30)Priority

Priority number : **2000130898** Priority date : **28.04.2000** Priority country : **JP**

---

**(54) REFLECTING LAYER OR TRANSLUCENT REFLECTING LAYER FOR  
OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM, OPTICAL  
INFORMATION RECORDING MEDIUM AND SPUTTERING TARGET FOR  
THE MEDIUM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reflecting layer or a translucent reflecting

layer for an optical recording medium having a high reflectance and excellent in durability.

SOLUTION: The reflecting layer or the translucent reflecting layer comprises an Ag-base alloy containing  $\geq 0.5$  at.% Cu and 0.5-3 at.%, in total, of at least one element selected from the group comprising Nd, Sn and Ge and/or  $\geq 0.1$  at.% at least one rare earth element.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3365762

[Date of registration] 01.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The adhesion over other thin films with which this invention constitutes disk substrates (polycarbonate substrate etc.) and a disk especially in [detail excellent in endurance ; Diffusion of Ag is controlled. (It may be made to represent with "the adhesion over a substrate etc." hereafter) It is related with the sputtering target for reflecting layers of an excellent in structural stability in semantics that grain growth is controlled reflecting layer [ for] light information record media ] or translucent reflecting layer (reflecting layer for optical disks, or translucent reflecting layer for optical disks), and light information record medium, and an optical information record medium. Since the reflecting layer of this invention also has the high reflection factor, it is used suitable for erasable optical disks (optical disk in which repetition record and playback are possible), such as write once optical disk (playback is repeatedly as possible as record only for 1 time); CD-R/W, such as read-only optical disc (writing and modification are impossible); CD-Rs, such as CD-ROM and DVD-ROM, and DVD-R, DVD-RAM, DVD-RW, DVD+RW, and PD, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although there are some classes of optical disks, it will be divided roughly into three kinds, \*\* read-only disk, \*\* erasable (phase change mold) disk, and \*\* postscript mold disk, if it carries out from a viewpoint of a record playback principle.

[0003] Among these, protective coat layers, such as a reflective membrane layer which uses Ag, aluminum, Au, etc. as a base material, and UV hardening resin protective coat layer, come to carry out the laminating of the read-only disk of \*\* on transparent plastic bases, such as a polycarbonate base, fundamentally. The above-mentioned read-only disk forms record data by the concavo-convex pit prepared on the transparent plastic base, and reproduces data by detecting the phase contrast and the reflective difference of laser light which were irradiated by the disk. As shown in drawing 1 besides the above-mentioned laminating type, the data with which there are also lamination and a thing which comes to carry out the laminating of the UV hardening resin protective coat layer 5 further through a glue line 3, and this recorded the base material which formed the translucent reflective membrane layer 2 on the transparent plastic base 1, and the base material which formed the reflective membrane layer 4 on each above-mentioned reflective membrane layer and an above-mentioned translucent reflective membrane layer are read. By the method which carries out record playback on one side, data are read-only (writing and record are

impossible), and CD-ROM, DVD-ROM, etc. are mentioned as an optical disk which adopted such a method.

[0004] Next, the erasable (phase change mold) optical disk of the above-mentioned \*\* controls the power and irradiation time of laser light, data are recorded by forming two phase states of a crystal phase and an amorphous phase in a recording layer, and data are detected by detecting reflection factor change of a bi-phase by laser (playback). In this play back system, record and playback are repeatedly possible and it can usually record about hundreds of thousands times repeatedly from thousands of times. As the basic structure of the above-mentioned erasable optical disk is shown in drawing 2 , on the transparent plastic base 1, the various thin film layers of a dielectric layer 7, a recording layer 8, a dielectric layer 7, the reflective membrane layer 4, and UV hardening resin protective coat layer 5 carry out a laminating, and come, and CD-RW, DVD-RAM, DVD-RW, DVD+RW, etc. are mentioned as an optical disk which adopts this method.

[0005] Moreover, the write once optical disk of the above-mentioned \*\* generates heat and deteriorates the coloring matter of a record thin film layer (organic-coloring-matter layer) by the power of laser light, records data by making a groove (slot beforehand minced by the substrate) deform, and detects data by detecting the difference of the reflection factor of a deterioration part, and the reflection factor of a non-deteriorated part (playback). The basic structure of a write once optical disk is shown in drawing 3 . For one, as for an organic-coloring-matter layer and 4, a transparent plastic base and 6 are [ a reflective membrane layer and 5 ] UV hardening resin protective layers among drawing. In this play back system, it is the description that the data recorded once is not rewritten (it reproduces repeatedly with record of a limitation once), and CD-R, DVD-R, etc. are mentioned as an optical disk which adopts this method.

[0006] In each above-mentioned optical disk, it excels in many properties, such as adhesion over a reflection factor, thermal conductivity, thermal shock resistance, chemical stability [especially, corrosion resistance (oxidation resistance)], a substrate, etc., and it is required for the reflective thin film layer ingredient that there is little aging of a recording characteristic etc.

[0007] For example, since the reflective thin film layer for erasable optical disks of the above-mentioned \*\* serves as the heat dissipation thin film layer, to excel in thermal conductivity further besides the above-mentioned property is demanded. In especially high density record, it is indispensable that the thermal conductivity of the viewpoint of the improvement in recording density to a reflective heat dissipation layer is large. However, the actual condition is that the charge of reflecting layer material which satisfies these demand characteristics is not yet offered.

[0008] For example, there is a fault that it is still inadequate in respect of a reflection factor although aluminum alloy currently use widely as a reflective thin film layer ingredient for erasable optical disks has comparatively high reflection factor and corrosion resistance ( chemical corrosion resistance) to the laser wavelength ( 780nm, 650nm) use for record playback, and a reflection factor is inferior as compared with Au system or Ag system. Furthermore, compared with Au system, it is inferior to chemical stability, and also the fault that thermal conductivity is low is held. There is also a fault of being inferior to the high temperature conductivity especially demanded by each disk of an erasable type and a postscript mold. Therefore, in having used aluminum alloy for the reflective thin film layer, there was fault that it was difficult to make many properties

required of the reflecting layer concerned provide, consequently constraint arose in the structure of a disk or a design.

[0009] Then, although using Au, Ag, and Cu as a charge of reflective thin film material is proposed instead of aluminum alloy, it has the problem hung up over below, respectively.

[0010] for example, pure -- the alloy which uses Au or Au as a principal component is excellent in chemical stability, there is little aging of a recording characteristic, and although there is an advantage that a high reflection factor, high corrosion resistance, and high temperature conductivity are obtained, Au is very expensive and is not practical. Furthermore, there is a problem that sufficient reflection factor is not obtained, to the blue laser (wavelength of 405nm) used as next-generation main laser wavelength.

[0011] moreover, pure -- although the alloy which uses Cu or Cu as a principal component is cheap, it is inferior to corrosion resistance (especially oxidation resistance), and also the fault that the reflection factor to blue laser is low is held like Au system. Consequently, there is a possibility of causing the dependability (endurance) fall of a disk.

[0012] moreover -- pure -- with the alloy which uses Ag or Ag as a principal component, although the high reflection factor which was excellent in 400-480nm of a practical use wavelength region enough is shown, in aging of corrosion resistance and a recording characteristic, there is a fault of being inferior to Au system reflective film.

[0013] Furthermore, when each ingredient of Above Au, Ag, and Cu is used, the problem of being inferior to the adhesion over a substrate etc. also has each. Other thin films and adhesion force which are in contact with the interface of the reflective heat dissipation layer concerned decline by the thermal impact according [ the reflective heat dissipation layer of an optical disk ] to a thermo cycle in connection with record repeatedly. Consequently, the fall of effectual heat conduction and the nonuniformity of heat conduction arise, finally a jitter etc. increases, and the record reproducing characteristics of a disk will come to deteriorate remarkably.

[0014] On the other hand, also in the reflective thin film layer of the write once optical disk of the above-mentioned \*\*, the same problem as the erasable optical disk of the above-mentioned \*\* has arisen.

[0015] In the optical disk of the above-mentioned postscript mold, the alloy which uses Au or Au as a principal component is used widely as a charge of reflective thin film layer material. To the laser wavelength (780nm, 650nm) used for record playback, these ingredients can attain 70% or more of high reflection factor, even if an organic-coloring-matter layer exists. However, Au is very expensive and causes [ main ] a cost rise as mentioned above.

[0016] Then, instead of the above-mentioned ingredient, using Ag, Cu, and aluminum as a reflective thin film material is proposed. However, with the alloy which uses pure Ag and pure Cu as a principal component, there is a fault of being inferior to corrosion resistance, like the above-mentioned.

[0017] Moreover, there is a problem of being inferior to endurance, with the alloy which uses pure aluminum or aluminum as a principal component. That is, if the alloy which uses pure aluminum and pure aluminum as a principal component is used for the reflective thin film layer of an optical disk, since disk properties, such as decline in the reflection factor by migration or the chemical reaction and an increment in an error, will tend to produce aging, it is difficult to use it for the write once optical disk as which

advanced dependability is required. Furthermore, aluminum ingredient has a low reflection factor, and with aluminum radical alloy which added especially the alloy element, a reflection factor becomes still lower, and when an organic-coloring-matter layer exists, it also has the problem that 70% or more of high reflection factor cannot be attained.

[0018]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, the reflective thin film layer for optical disks is not yet provided with the metal thin film layer with which are satisfied of all these demand characteristics, in spite of requiring that many properties, such as adhesion over a high reflection factor, chemical stability (especially oxidation resistance), a substrate, etc., structural stability, the stability of a recording characteristic, and low cost, should be fulfilled in order to obtain a reliable medium. Although Au is most excellent in respect of a reflection factor, chemical stability, etc., cost costs dearly and also there is a problem that a reflection factor falls sharply, by the blue laser (wavelength of 405nm) of next-generation specification.

[0019] This invention is made in view of the above-mentioned situation, and the purpose has endurance [the adhesion; structural stability over other thin films which constitute a disk substrate and a disk especially in a detail] not to mention having a high reflection factor in offering the sputtering target for good new reflecting layer and translucent reflecting layer for optical information record media, an optical information record medium, and optical information record media.

[0020]

[Means for Solving the Problem] The reflecting layer for optical information record media or a translucent reflecting layer excellent in the endurance concerning this invention which could solve the above-mentioned technical problem (a) [ whether at least one sort of elements chosen from the group which becomes a list from Nd, Sn, and germanium 0.5% or more about Cu are contained 0.5 to 3% in total, and ] And/or, it has a summary at the place which consists of Ag radical alloys of (b) rare earth elements which contain a kind 0.1% or more at least. In addition, the translucent reflecting layer (film) in this invention means the thin film which has 20 - 80% of transmission about, although it is the film used as reflective film of the medium which performs multilayer record more than two-layer on disk one side and transmission and a reflection factor are prescribed by the configuration of a disk. Moreover, it is the thin film used for disk one side as the reflective film of monolayer record, or reflective film of the lowest layer of multilayer record, and transmission is about 0%, and the reflecting layer (film) in this invention is 70% or more about, although a reflection factor is prescribed by the configuration of a disk.

[0021] Here, the reflecting layer or translucent reflecting layer which it comes to consist of Ag radical alloys (for it to be hereafter called an Ag-Cu system alloy) which contain in total at least one sort of elements chosen from the group which becomes a list from Nd, Sn, and germanium 0.5% or more about (a) Cu 0.5 to 3%, and to contain is excellent in endurance for the purpose of excelling in the adhesion over a substrate etc.

[0022] In the above-mentioned Ag-Cu system alloy, since a reflection property and oxidation resistance are raised, it is the mode with desirable all which contains in total at least one sort of elements chosen from the group which consists of Au, Y, and Nd further 0.2 to 5.0%.

[0023] On the other hand, as a result of controlling diffusion of Ag and controlling grain growth, the reflecting layer or translucent reflecting layer of (b) rare earth elements which it comes to consist of Ag radical alloys (Ag-rare-earth-elements alloy) which contain a kind (preferably Nd and/or Y) 0.1% or more at least is excellent in the stability of the crystal structure, and leads to the practical effectiveness of the stability of a recording characteristic, as a result endurance.

[0024] In the above-mentioned Ag-rare-earth-elements alloy, since oxidation resistance is raised, it is the desirable mode which contains in total at least one sort of elements further chosen from the group which consists of Au, Cu, Pd, Mg, Ti, and Ta 0.2 to 5.0%.

Especially Ag-rare-earth-elements alloy that added Au, Cu, and Pd can raise oxidation resistance further, it being useful and controlling decline in the reflection factor by alloying.

[0025] The reflecting layer for optical information record media or translucent reflecting layer of this invention can be especially used suitable for the optical disk of a postscript mold and a read-only mold, although it may be applied to both a read-only mold an erasable type and a postscript mold.

[0026] Moreover, the optical information record medium equipped with the above-mentioned reflecting layer for optical information record media or translucent reflection and the sputtering target for optical information record media which consisted of above-mentioned Ag radical alloys are also included within the limits of this invention.

[0027]

[Embodiment of the Invention] this invention persons have inquired wholeheartedly from a viewpoint of offering the ingredient which was excellent in especially the improvement in endurance among many properties required of the reflecting layer for optical information record media, or a translucent reflecting layer (it may be made representing with a "reflecting layer" hereafter). The adhesion over other thin films which constitute \*\* disk substrates (polycarbonate substrate etc.) and a disk concretely as an index of the improvement in endurance in this invention When endurance is raised by making it (it may be made to represent with "the adhesion over a substrate etc." hereafter), and improve, \*\* As a result of controlling diffusion of Ag and controlling grain growth, it excelled in structural stability, and in case [ both ] endurance was finally raised, it hung up, and the experiment was conducted from this viewpoint.

[0028] this invention persons formed in the detail Ag radical alloy thin-film-set-to-Ag from various component presentations by the sputtering method using Ag radical alloy sputtering target which added and produced various elements, and evaluated the property as a reflective-thin film layer in it. Consequently, it became clear that Ag radical alloy thin film containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of Cu of (a) specified quantity, and Nd, Sn and germanium is extremely excellent in adhesion with a substrate etc. furthermore, at least one sort of elements chosen from the group which consists of Au, Y, and Nd in the above-mentioned Ag-Cu system alloy -- specified quantity addition -- carrying out (especially -- desirable -- Au -- containing -- further -- Y and Nd -- a kind being added at least) -- while finding out that a reflection property and corrosion resistance (especially oxidation resistance) improved, it became clear that Ag radical alloy thin film containing the rare earth elements of (b) specified quantity is extremely excellent in structural stability. furthermore, at least one sort of elements chosen from the group which consists of Au, Cu, Pd, Mg, Ti, and Ta in the

above-mentioned Ag-rare-earth-elements alloy -- specified quantity addition -- carrying out (especially -- desirable -- Au, Cu, and Pd -- a kind being included at least) -- a header and this invention were completed for corrosion resistance (especially oxidation resistance) improving.

[0029] Generally, a reflection factor is in the inclination which decreases compared with the case of pure Ag, when an alloy element is added to Ag. However, when a component presentation and addition of an alloy were appropriately adjusted like this invention, reduction in a reflection factor is not only controllable to permissible within the limits, but compared with the former, it was able to attain many properties including endurance, such as adhesion and structural stability, with the high level.

[0030] Hereafter, sequential explanation is given about the requirements which constitute the reflecting layer for optical information record media of this invention (a), and (b).

[0031] (a) Contain Cu 0.5% or more in the reflecting layer or the translucent reflecting layer above-mentioned mode which it comes to consist of Ag radical alloys (Ag-Cu system alloy) which contain in total at least one sort of elements chosen from the group which becomes a list from Nd, Sn, and germanium 0.5% or more about Cu 0.5 to 3%. It consists of Ag radical alloys which contain in total at least one sort of elements chosen from the group which consists of Nd, Sn, and germanium 0.5 to 3%. That is, when the maximum important point of the above-mentioned invention carries out specified quantity addition of the above-mentioned element, it is in Ag radical alloy at the place which showed clearly that the adhesion over a substrate etc. improves remarkably.

[0032] According to this invention persons' examination result, first, with the Ag-Cu alloy thin film, when the adhesion over a substrate etc. improved and the addition of Cu became 0.5% or more, compared with the pure Ag thin film, it turned out comparable or that the outstanding adhesion effectiveness beyond it is shown, so that there were many Cu additions. However, when a reflection property and relation with corrosion resistance (especially oxidation resistance) are taken into consideration, it is desirable to define the upper limit to 5% (preferably 3%). It is because these properties will tend to fall so that there are many Cu additions if the reflection property of an Ag-Cu alloy thin film and oxidation resistance are investigated.

[0033] Here, the relation of Cu content, and the oxidation resistance/reflection property in an Au-Cu alloy is explained in full detail. First, although it is about the relation between Cu content and oxidation resistance, generally oxidation resistance is estimated by the decrement of a reflection factor. And when oxidation resistance is evaluated from the decrement of the reflection factor in a long wavelength region (for example, field with a wavelength of 800-600nm), the effectiveness of a request of Cu content at less than 0.5% is not demonstrated enough, but if Cu content becomes 0.5% or more, oxidation resistance will also improve as a content increases and the effectiveness will be saturated near 3%. On the other hand, although oxidation resistance improved gradually with addition of Cu and oxidation resistance became max near 1%, when it added more than it, oxidation resistance began to fall conversely, and when oxidation resistance was evaluated from the reflection factor decrement in a short wavelength region (for example, field near the wavelength of 390nm), when Cu content exceeded 5%, compared with pure Ag, it turned out that oxidation resistance is inferior.

[0034] Next, it turned out that a high reflection factor is shown compared with pure Ag when there are few Cu contents as 0.3 - 3%, but a reflection factor will become low



compared with pure Ag in Ag alloy thin film which made Ag contain Cu although it is about Cu content and the relation of a reflection property if Cu content exceeds 3%.

[0035] Therefore, in order to also secure the further excellent adhesion effectiveness, maintaining a high reflection property and corrosion resistance, it is desirable to control the addition of Cu in 0.5 - 5% of range.

[0036] In addition, also in the conventional reflecting layer for optical information record media, there is an example using an Ag-Cu radical alloy. However, even if it scrutinizes which contents that the adhesion over a substrate etc. is raised by carrying out specified quantity addition of the Cu like this invention, it is not indicated at all to it.

[0037] For example, the optical recording medium with which the reflective film consists of 0.1 to Cu:15 atom % and 85 to Ag:99.9 atom % is indicated by JP,10-177742,A.

However, even if it scrutinized the official report concerned, there is only recognition of extent "moreover the thin film which added Cu of the amount of specification to Ag is excellent in corrosion resistance with a high reflection factor", and the above-mentioned official report defined the addition of Cu from a viewpoint of corrosion resistance and a reflection property to the last.

[0038] moreover, the alloy of Ag-Pd and/or Cu is suitable for the reflecting layer of a compact disk to JP,6-208732,A -- the purport publication is carried out. As the reason, these alloys show the outstanding environmental stability, and it excels in corrosion resistance.; it has hung up that an Ag-Pd alloy has a very good adhesive property to an organic polycarbonate substrate especially. However, neither indication nor suggestion is carried out to the above-mentioned official report to having the adhesion effectiveness excellent in the Ag-Cu alloy like this invention.

[0039] Thus, in the field of an optical information record medium, the knowledge that it is effective carrying out specified quantity addition of the Cu for the purpose of the improvement in adhesion to a substrate etc. is not known conventionally, but is begun and found out by this invention persons.

[0040] Furthermore, in the above-mentioned mode, it is required to add in total at least one sort of elements chosen from the group which consists of Nd, Sn, and germanium in 0.5 - 3% (preferably 0.5 - 2%) of range. At less than 0.5%, the account operation of the improvement in adhesion is not enough demonstrated for the sum total addition of these elements, but on the other hand, if the sum total addition of the above-mentioned element exceeds 3%, the operation concerned will fall conversely and the engine performance as a reflecting layer for optical information record media will carry out under degradation.

[0041] In addition, since effectiveness manifestation fields differ between the above-mentioned elements, the desirable addition of each element is different a little. Specifically, controlling to Nd:1.0-3.0%, Sn:0.5-2.0%, and germanium:0.5-3.0% of within the limits is recommended.

[0042] In addition, it is desirable to carry out content of at least one sort of elements chosen from the group which consists of Au, Y, and Nd further in this invention for the purpose of the further improvement in the basic property (namely, [a reflection factor and corrosion resistance (oxidation resistance)]) required of the reflecting layer for optical information record media 0.2-5.0% (preferably 0.4 - 3.0%) in total. At less than 0.2%, the above-mentioned operation is not enough demonstrated for the sum total addition of these elements, but on the other hand, if the sum total addition of the above-mentioned element exceeds 5.0%, the operation concerned will fall conversely and the engine performance

as a reflecting layer for optical information record media will carry out under degradation.

[0043] It is desirable to carry out content of the Au 0.3 to 5% (preferably 0.4 - 3.0%) also especially in the above-mentioned element. It is because corrosion resistance (especially oxidation resistance) moreover improves further compared with pure Ag, the alloy which added Au of the above-mentioned range into the Ag-Cu system alloy maintaining a very high reflection factor comparable as pure Ag.

[0044] The anti-oxidation disposition top effectiveness by Au addition is seen here so notably that there are in general many additions of Ag, and it mainly appears notably in the result of control of a reflection factor decrement in a short wavelength region (for example, field near 390nm). On the other hand, even if it adds more than it, the corrosion-resistant improvement effectiveness is saturated with a long wavelength region (for example, 600-800nm field), and since Au is an expensive element, it is economically useless [ the effectiveness ], although the decrement of a reflection factor is controlled by Au addition of about 0.3% of \*\*\*\* small quantity in it. Moreover, if Au addition exceeds 5%, a reflection factor will fall compared with pure Ag. These results were synthetically taken into consideration and the desirable addition of Au was set to the above-mentioned range.

[0045] Furthermore, it is effective when addition of Y and Nd also demonstrates the above-mentioned operation effectively. Since effectiveness manifestation fields differ between each element, the desirable addition of each element is different a little. Specifically, controlling to Au:0.5-1.5%, Y:1 - 3%, and Nd:1-3% of within the limits is recommended. In above-mentioned within the limits, it is because a high reflection factor comparable as having used the pure Ag thin film is maintainable.

[0046] Although the reflecting layer for optical information record media of this invention contains the above-mentioned component and is Remainder Ag, it is the range which does not spoil an operation of this invention further, and may add other components other than the above-mentioned component. For example, noble metals and transition elements (except for what was mentioned above), such as Pd and Pt, may be positively added for the purpose of property grant of the improvement in a degree of hardness etc. Moreover, the impurity beforehand contained in the gas constituents of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> grade and the Ag-Cu radical alloy which is a dissolution raw material may be contained.

[0047] (b) It is constituted from the reflecting layer or the translucent reflecting layer above-mentioned mode of rare earth elements which it comes to consist of Ag radical alloys (Ag-rare-earth-elements alloy) which contain a kind 0.1% or more at least by Ag radical alloy of rare earth elements which contains a kind 0.1% or more at least. That is, the maximum important point of the above-mentioned invention is in Ag radical alloy at the place which showed clearly that endurance improves, as a result of [ of rare earth elements ] controlling the diameter growth of crystal grain of Ag and excelling in the stability of a recording characteristic, when a kind (preferably Nd and/or Y) is added 0.1% or more at least.

[0048] According to this invention persons' examination result, in the environmental test (temperature of 80 degrees C, 90% of humidity), when adding rare earth elements 0.1% or more, with Ag-rare-earth-elements alloy thin film, it turned out that the diameter growth of crystal grain which controls increase of the diameter of crystal grain resulting

from diffusion of Ag is controlled. However, when relation with a reflection property is taken into consideration, it is desirable to define the upper limit to 3% (preferably 2%). It is because a reflection property will tend to fall so that there are many additions of rare earth elements if the reflection property of Ag-rare-earth-elements alloy thin film is investigated. In addition, Ag radical alloy which added rare earth elements 0.1% or more to Ag was also understood that it excels in chemical stability (especially oxidation resistance) compared with pure Ag.

[0049] Thus, Ag-rare-earth-elements alloy thin film which added rare earth elements to Ag is remarkably excellent also in structural stability while it is excellent in oxidation resistance. Since Ag diffuses especially the pure Ag thin film created by membrane formation processes, such as sputtering, including many defects, such as an atomic hole, and it condenses easily, under the conditions of an environmental test, increase of the diameter of Ag crystal grain becomes easy to take place. On the other hand, it turned out that most increases of the diameter of Au crystal grain are not accepted even if it carries out under an environmental test similarly in the case of a pure Au thin film, but there is a big difference in the structural stability of a pure Ag thin film and a pure Au thin film. Finally increase of such a diameter of crystal grain leads to degradation of the recording characteristic of a medium with heat conduction of a thin film, change and a stress condition, film reinforcement, and a boundary planar change. Then, when this invention persons inquired wholeheartedly and the rare earth elements which have a bigger atomic radius were added to Ag atom that increase of such a diameter of Ag crystal grain should be prevented, a header and this invention were completed for diffusion of Ag being controlled and growth of the diameter of crystal grain being controlled.

[0050] Although the element belonging to 3A group, i.e., Sc and Y, lanthanoids 15 element, and actinoid 15 element are mentioned, if the rare earth elements used for this invention take into consideration cost, the amount of industrial circulation, etc., especially use of Nd and Y will be recommended. As for the above-mentioned rare earth elements, adding 0.3% or more preferably is desirable 0.1% or more. Even if it adds more than it, it is because the above-mentioned operation is saturated. These rare earth elements may be used independently, and even if they use two or more sorts together, they are not cared about.

[0051] However, when a reflection property is taken into consideration, it is desirable to define the upper limit to 3.0%. Although it has hung up making it a reflection factor comparable as a pure Au thin film in this invention in the wavelength of 650nm used with common DVD as one of the target level of a reflection property, it is because a reflection property will fall remarkably if the addition of rare earth elements exceeds 3.0%. It is 2.0% or less more preferably. Furthermore, in the above-mentioned range, since oxidation resistance was also good compared with pure Ag, it turned out that a desired thin film is obtained.

[0052] Therefore, maintaining a high reflection property and corrosion resistance, in order to control growth of the diameter of Ag crystal grain, it is still more desirable to control the addition of rare earth elements to 0.1% or more (preferably 0.3% or more) and 3.0% or less (preferably 2.0% or less).

[0053] In addition, the optical recording medium which has the reflecting layer which added transition metals, such as Y, 0.3 to 8.0% into the Ag-Au alloy is indicated by JP,3-156753,A. However, like this invention, about a technical problem called the diameter

control of Ag crystal grain, it does not mean in the above-mentioned official report at all, but there is no publication of the purport which adds transition metals, such as Y, from this viewpoint in it. By each element of Ti, Ta, Zr, Re, In, Sn, Zn, and Mg which are enumerated as a matter of fact as an element in which Y and equivalent effectiveness are shown in the above-mentioned official report, there is almost no grain growth suppression effectiveness of the thin film which is the description of this invention, and that it is a different thing can understand invention and this invention of a publication easily in the above-mentioned official report also from this viewpoint.

[0054] In addition, the method of adding elements, such as Au, Cu, Pd, and Rh, to Ag, and improving endurance is indicated in JP,6-208732,A and USA6007889. However, although corrosion resistance has improved by these approaches, it was still inadequate for controlling aging of the structure of Ag alloy thin film.

[0055] In the above-mentioned Ag-rare-earth-elements alloy, since oxidation resistance is raised further, it is the desirable mode which contains in total at least one sort of elements further chosen from the group which consists of Au, Cu, Pd, Mg, Ti, and Ta 0.5 to 5.0%. Compared with pure Ag, oxidation resistance of Ag radical alloy thin film which added rare earth elements to Ag improves as mentioned above, but when the above-mentioned element is added to Ag-rare earth elements, there is a merit that oxidation resistance improves further, controlling decline in the reflection factor by alloying. Generally, when oxidation resistance was evaluated from the decrement of the reflection factor in the about 780,650,405nm wavelength region which is the practical laser wavelength used for optical information record, and these elements were added 0.5% or more in total, oxidation resistance improved [ although the oxidation resistance of an optical information record medium was estimated by the decrement of a reflection factor, ], but when it exceeded 5%, compared with pure Ag, it became clear that oxidation resistance falls. Incidentally, about the wavelength of laser, although it was 780nm by the specification in front of time cost (CD), it is expected by future specification (DVD) that it is set to 650nm, and also blue laser (405nm) becomes a criterion by the next-generation specification in 2002 and afterwards.

[0056] Although the operation by the above-mentioned element on an anti-oxidation disposition is different a little with the class of element, controlling in the range of Cu:0.5-5.0%, Au:0.5-5.0%, Pd:0.5-3.0%, Mg:0.5-3.0%, Ti:0.5-3.0%, and Ta:0.5-3.0% is recommended. Among these, an operation on an anti-oxidation disposition has the merit that cost sticks at a low price, although Mg, Ti, and Ta are inferior compared with Cu, Au, and Pd. Moreover, similarly, although an operation on an anti-oxidation disposition is seen, noble-metals elements other than Au or Pd (Ru, Rh, Ir, etc.) also have high cost, and it is not practical. In addition, these elements may be used independently, and even if they use two or more sorts together, they are not cared about.

[0057] Although the reflecting layer for optical information record media of this invention contains the above-mentioned component and is Remainder Ag, it is the range which does not spoil an operation of this invention further, and may add other components other than the above-mentioned component. For example, noble metals and transition elements (except for what was mentioned above), such as Pt, may be positively added for the purpose of property grant of the improvement in a degree of hardness etc. Moreover, the impurity beforehand contained in the gas constituents of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> grade and the Ag-Cu radical alloy which is a dissolution raw material may be contained.

[0058] In this invention, it is recommended that Ag radical alloy which consists of the above (a) or a component presentation of (b) is formed by the sputtering method. The improvement element [ as opposed to a substrate etc. the case of the mode of element [(a), for example, the above used for this invention ] in adhesion (Cu, Ti, Nd, W, Mo, Sn, germanium), Reflection property and anti-oxidation disposition top element (Au, nickel, Y, Nd)] a solid-solution limit [ as opposed to Ag at equilibrium ] -- very -- being small (Au carrying out all rate dissolution in addition) -- in the thin film formed by the sputtering method It is because the above-mentioned alloy element exists in homogeneity in Ag matrix, consequently sulfuration-proof nature and adhesion improve remarkably compared with the case where Ag radical alloy thin film is formed by the other thin film forming methods, since non-balancing dissolution is attained by gaseous-phase quenching of the sputtering method proper.

[0059] Moreover, it is desirable to use Ag radical alloy (henceforth "ingot Ag radical alloy target material") produced with the dissolution and casting as sputtering target material in the case of sputtering. Systematically, since [ uniform and ] a sputtering yield and an outgoing radiation include angle are uniform, this ingot Ag radical alloy target material is because the optical disk of high performance is manufactured more, as a result of stabilizing Ag radical alloy thin film (reflective metal layer) with a uniform component presentation and being obtained. In addition, if the oxygen content of the above-mentioned ingot Ag radical alloy target material is controlled to 100 ppm or less, since it will become easy to hold a film formation rate uniformly and the amount of oxygen of Ag radical alloy thin film will also become low, it becomes possible to raise remarkably the reflection factor of the Ag radical alloy thin film concerned, and corrosion resistance (especially sulfuration-proof nature).

[0060] In addition, it is recommended that the reflecting layer of this invention consists of a monolayer. In the reflective metal layer for optical information record media, the reflective metal layer which consists of a configuration of those other than monolayers, such as a thing of the two-layer type with which the inorganic protective layer was covered on this metallic reflective layer, and a thing of the two-layer type with which the laminating of the different metal thin film on this metallic reflective layer was carried out, is also proposed. Among these, when the former carries out the laminating of the inorganic protective layer on a metallic reflective layer (Ag alloy thin film layer), and the latter, on the other hand, carries out the laminating of two kinds of different metals or alloys aiming at the endurance reservation under adjustment and heat and high humidity of thermal conductivity, two or more demand characteristics which have the relation of a trade-off will be satisfied to coincidence. However, in the case of which, an inorganic protective layer or a different metal layer must be separately formed on a metallic reflective layer, and a manufacturing cost (ingredient cost + membrane formation cost) increases. On the other hand, the reflecting layer of this invention is constituted like the above, and since it excels in many properties, such as adhesion, a reflection property, and endurance (oxidation resistance), and it is necessary not to dare consider as a two-layer type and a desired property can be demonstrated with monolayer structure, there is not enough fear of a manufacturing-cost rise at itself, either. Of course, with the meaning which may make it the above-mentioned two-layer type, and eliminates the mode concerned by this invention aiming at improvement in the further property, there is never nothing.

[0061] Based on an example, this invention is explained in full detail below. However, the following example does not restrict this invention and all the things done for modification implementation in the range which does not deviate from before and the after-mentioned meaning are included by the technical range of this invention.

[0062]

[Example] The following examples 1-10 are examined centering on the Ag-Cu system alloy thin film of the above (a). In addition, in these examples, the reflection factor was measured using the Shimadzu visible ultraviolet spectroscopy photometer (photometer A).

[0063] Example 1 this example estimated the adhesion of various Ag radical alloy thin films by the patterning test.

[0064] first, Ag which consists of various component presentations shown in Table 1 -- duality -- a radical alloy target (various alloy elements are contained 2.0%) -- using -- DC magnetron sputtering -- a transparence polycarbonate resin substrate (substrate size : 1mm in diameter [ of 50mm ], thickness) top -- the various kinds Ag with a thickness of 1000A -- duality -- the sample in which the radical alloy thin film (reflective thin film layer) was formed was produced.

[0065] Next, adhesion was evaluated by processing the above-mentioned whole sample surface into a stripe configuration with a width of face of 10 micrometers by photolithography and wet etching, and observing the existence of exfoliation of the stripe pattern after processing with an optical microscope. The result is shown in Table 1.

[0066]

[Table 1]

| 合金系       | 評価結果(剥離状況) |
|-----------|------------|
| Ag-2.0%Sn | 剥離なし       |
| Ag-2.0%Ge | 剥離なし       |
| Ag-2.0%Cu | 剥離なし       |
| Ag-2.0%Ni | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Au | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Y  | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Nd | 剥離なし       |
| 純Ag       | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Al | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Ga | 剥離あり       |
| Ag-2.0%In | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Pd | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Pt | 剥離あり       |

[0067] Ag containing each component of [ Cu, Sn, germanium, and Nd ] Table 1 -- duality -- with a radical alloy, it turns out that no exfoliation is accepted over the whole substrate surface, but it excels in adhesion extremely.

[0068] Example 2 this example estimated the adhesion of various Ag radical alloy thin films by the peeling test.

[0069] first, except for having changed the magnitude of the resin substrate to be used to substrate size:12.7x12.7mm about the sample (except for Cu) accepted that adhesion is good among the samples of an example 1 -- an example 1 -- the same -- carrying out -- various kinds Ag -- duality -- the sample in which the radical alloy thin film was formed was produced. Next, the peeling test was carried out about the above-mentioned sample,

and adhesion was quantitatively evaluated by measuring the load at the time of exfoliation (tensile strength). A metal jig is stuck, respectively and it fixes to a substrate [ of a sample ], and thin film side, and about both metal jigs, a tension tester performs a tension test and, specifically, the load (tensile strength) at the time of a thin film and a substrate exfoliating from an interface is measured. In addition, by this example, although adhesives were usually used for pasting immobilization of a metal jig, in order to avoid that heat starts at the time of adhesion, room-temperature-setting type 2 acidity-or-alkalinity epoxy resin was used as adhesives. moreover, Ag which contains other elements for a comparison -- duality -- it examined similarly about the radical alloy thin film. These results are shown in Table 2.

[0070]

[Table 2]

| 合金系       | 引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|----------------------------|
| Ag-2.0%Sn | 137.7                      |
| Ag-2.0%Ge | 173.8                      |
| Ag-2.0%Nd | 180.4                      |
| Ag-2.0%Cu | 91.4                       |
| 純Ag       | 19.0                       |
| Ag-2.0%Al | 76.7                       |
| Ag-2.0%Mg | 44.7                       |
| Ag-2.0%Ga | 49.6                       |
| Ag-2.0%In | 25.1                       |

[0071] Ag accepted to be adhesion fitness from said example 1 among Table 2 -- duality - - as for each radical alloy, tensile strength indicates very high adhesion to be two or more 90 kgf/cm. On the other hand, with other Ag 2 Motoki alloys, tensile strength was low and inferior to adhesion in each.

[0072] From these results, it was checked that each alloy radical of an Ag-Cu radical, an Ag-Sn radical, an Ag-germanium radical, and an Ag-Nd radical is extremely excellent in adhesion.

[0073] example 3 this example -- Ag-Cu -- duality -- about the adhesion over the substrate of a radical alloy thin film etc., various Cu additions were changed and were investigated.

[0074] concrete -- Ag-Cu -- duality -- a radical alloy target -- using -- an example 1 -- the same -- carrying out -- Ag-Cu -- duality -- after creating the sample in which the radical alloy thin film was formed, the peeling test was carried out like the example 2 and adhesion was evaluated quantitatively. These results are shown in drawing 4 .

[0075] Drawing 4 shows that the adhesion reinforcement (it is tensile strength in case it exfoliates) to a substrate etc. tends to increase with the increment in Cu addition with an Ag-Cu 2 Motoki alloy.

[0076] example 4 this example -- various kinds Ag -- duality -- the reflection factor of a radical alloy thin film and the reflection factor variation before and behind a high-humidity/temperature trial were investigated.

[0077] first, the various kinds Ag shown in Table 3 -- duality -- a radical alloy target (an alloy element is contained 2.0%) -- using -- the same approach as an example 1 -- various Ag -- duality -- after producing the sample in which the radical alloy thin film (reflective thin film layer) was formed, the reflection factor (spectral reflectance) in the range of measurement wavelength:800-200nm was measured. To Table 3, the reflection factor

with a wavelength of 800nm in various Ag radical alloy thin films and a reflection factor with a wavelength of 390nm are written together.

[0078]

[Table 3]

| 合金系       | 反射率(%)                       |                              |
|-----------|------------------------------|------------------------------|
|           | 測定波長: $\lambda=800\text{nm}$ | 測定波長: $\lambda=390\text{nm}$ |
| Ag-2.0%Sn | 96.6                         | 92.7                         |
| Ag-2.0%Ge | 92.0                         | 82.8                         |
| Ag-2.0%Cu | 98.6                         | 77.9                         |
| Ag-2.0%Au | 99.7                         | 92.3                         |
| Ag-2.0%Y  | 98.8                         | 84.2                         |
| Ag-2.0%Nd | 97.5                         | 85.9                         |
| 純Ag       | 98.3                         | 88.3                         |
| Ag-2.0%Al | 96.4                         | 71.4                         |
| Ag-2.0%Ga | 94.9                         | 97.6                         |
| Ag-2.0%In | 94.7                         | 95.3                         |
| Ag-2.0%Pd | 95.7                         | 86.9                         |
| Ag-2.0%Pt | 92.8                         | 81.3                         |

[0079] Ag which contains Sn, germanium, Cu, Au, Y, and Nd 2.0% from Table 3, respectively -- duality -- a radical alloy -- each -- the wavelength of 800nm -- 90% or more and the wavelength of 390nm -- 70% or more of high reflection factor -- being shown -- other Ag other than this -- duality -- it turned out that it has the outstanding reflection factor comparable as a radical alloy. among these, Ag which added each element of Sn, Cu, Au, Y, and Nd -- duality -- especially the radical alloy had the high initial reflection factor (reflection factor of the thin film immediately after forming membranes by sputtering).

[0080] Next, using the above-mentioned sample, the high-humidity/temperature trial (it carries out at the temperature of 80 degrees C and 90% of humidity RH for 48 hours) was performed as an environmental acceleration (load) trial, and the corrosion resistance (oxidation resistance) of a reflective thin film layer was evaluated. The reflection factor (spectral reflectance) of a reflective thin film layer was measured about each sample after high-humidity/temperature test termination, and, specifically, corrosion resistance (oxidation resistance) was evaluated by computing the difference (namely, decrement of the reflection factor after test termination) of the reflection factor before and behind a trial. The reflection factor variation with a wavelength of 800nm when giving various Ag radical alloy thin films to a high-humidity/temperature trial and reflection factor variation with a wavelength of 390nm are shown in Table 4.

[0081]

[Table 4]



| 合金系       | 反射率変化(Δ%)     |               |
|-----------|---------------|---------------|
|           | 測定波長: λ=800nm | 測定波長: λ=390nm |
| Ag-2.0%Sn | -5.8          | -15.0         |
| Ag-2.0%Ge | -16.1         | -5.3          |
| Ag-2.0%Cu | -0.4          | -6.7          |
| Ag-2.0%Au | -0.7          | -2.6          |
| Ag-2.0%Y  | +1.5          | +5.0          |
| Ag-2.0%Nd | +2.1          | +8.7          |
| 純Ag       | -1.0          | -9.6          |
| Ag-2.0%Al | -3.7          | -15.7         |
| Ag-2.0%Ga | -16.1         | -5.3          |
| Ag-2.0%In | -11.2         | -8.9          |
| Ag-2.0%Pd | -0.7          | -2.4          |
| Ag-2.0%Pt | -0.9          | -1.3          |

[0082] Especially Ag radical alloy containing each element of Cu, Au, Y, and Nd has little decrement of a reflection factor among the samples with which the experiment was presented, and it turns out that it excels in corrosion resistance (oxidation resistance) extremely.

[0083] In addition, if the result of above-mentioned Table 3 and 4 is taken into consideration and it will carry out from a viewpoint of reservation of a high reflection factor and high corrosion resistance (high oxidation resistance), it turns out especially that use of Ag-Cu radical, Ag-Au radical, Ag-Y radical, and Ag-Nd set each alloy thin film is desirable.

[0084] In example 5 this example, the initial reflection factor when changing various additions of Cu and the reflection factor variation before and behind a high-humidity/temperature trial were investigated in the 2 Motoki alloy thin film of Ag-Cu.

[0085] In the detail, the reflection factor (spectral reflectance) in the range of 800-200nm measurement wavelength was measured about the above-mentioned alloy thin film, changing the addition of an alloy element. The reflection factor was measured from the reflective thin film layer side. The relation of the initial reflection factor in an alloy addition and the wavelength of 700nm is shown in drawing 5.

[0086] Consequently, in the Ag-Cu radical alloy, with addition of Cu, the initial reflection factor increased gradually and became max near 1%, and when it began to fall and, as for the reflection factor, Cu addition exceeded 3% after that, compared with pure Ag, the reflection factor became low.

[0087] Next, about the above-mentioned sample, the same approach as an example 4 estimated the corrosion resistance (oxidation resistance) of a reflective thin film layer, and the relation between corrosion resistance and an alloy element addition was investigated. The relation between the wavelength of 700nm and the reflection factor of 390nm, and an alloy element addition is shown in drawing 6 about the Ag-Cu radical alloy thin film before and behind a high-humidity/temperature trial.

[0088] Compared with pure Ag, a reflection factor decrement is small also about which Ag radical alloy, and drawing 6 shows that corrosion resistance (oxidation resistance) improves by alloying.

[0089] A reflection factor decrement with a wavelength of 700nm will become small with addition of Cu in a detail, and the corrosion-resistant (oxidation resistance) improvement effectiveness will be near saturated with an Ag-Cu radical alloy 3%.

Moreover, when the reflection factor decrement became large conversely when it added further, the addition was less than 3% and oxidation resistance exceeded 5% to improving compared with pure Ag although the reflection factor decrement with a wavelength of 390nm became small with Cu addition, compared with pure Ag, it turned out that oxidation resistance falls.

[0090] Therefore, in order to make a high reflection factor and both oxidation-resistant properties provide, it turns out that it is desirable to control by the Ag-Cu radical alloy in the range of Cu:0.5-5%.

[0091] In example 6 this example, the initial reflection factor and corrosion resistance (oxidation resistance) when changing various Cu contents and Au contents in an Ag-Cu-Au radical alloy were investigated.

[0092] The sample in which Ag-1.0%Cu-x% Au of 3 yuan radical alloy thin film and Ag-1.0%Au-x% Cu of 3 yuan radical alloy thin film (x is an addition) were formed was specifically produced by the same approach as an example 1, and the relation between various alloy thin films and an initial reflection factor was investigated by the same approach as an example 4. The relation between the addition of x and an initial reflection factor with a wavelength of 700nm is shown in drawing 7.

[0093] drawing 7 -- Ag-1.0%Cu-x% Au of 3 yuan radical alloy -- Ag-Au -- duality -- the improvement effectiveness in a reflection factor by Au addition was accepted like the case of a radical alloy. When the reflection factor of the alloy concerned increased to the detail gradually with addition of Au, the reflection factor became max near 1% and it added further, although the reflection factor tended to decrease, even if it added Au to 5% in general, 98% or more of very high reflection factor was secured. On the other hand, although the reflection factor of Ag alloy was decreasing with addition of Cu with Ag-1.0%Au-x% Cu of 3 yuan radical alloy, even if it added Cu about 5%, 95% or more of high reflection factor was secured.

[0094] Next, the corrosion resistance (oxidation resistance) of a reflecting layer thin film was evaluated by the same approach as an example 4 about the above-mentioned sample. The relation between the reflection factor variation in the wavelength of 700nm before and behind a high-humidity/temperature trial and the addition of Au or Cu is shown in drawing 8.

[0095] Consequently, also in which 3 yuan radical alloy, the reflection factor decrement was small compared with pure Ag and the 2 Motoki alloy of Ag-Cu/Ag-Au, and it turned out that corrosion resistance (oxidation resistance) improves by alloying.

[0096] In example 7 this example, the initial reflection factor and corrosion resistance when changing various Au contents in an Ag-Cu-Au radical alloy were investigated.

[0097] The sample in which Ag-0.8%Cu-x% Au of 3 yuan radical alloy thin film (x is an addition) was formed was specifically produced by the same approach as an example 1, and the relation between various alloy thin films and an initial reflection factor was investigated by the same approach as an example 4. The relation between the addition of x and an initial reflection factor with a wavelength of 800nm is shown in drawing 9.

[0098] From drawing 9, even if it is changing the addition of Au in 0 - 1% of range with the above-mentioned 3 yuan radical alloy, it has 95% or more of very high reflection factor.

[0099] Next, about the above-mentioned sample, the sodium chloride water-solution immersion test (electrolyte: 5%NaCl water solution, temperature:room temperature) was

carried out, and the corrosion resistance of a reflecting layer thin film was evaluated. The relation between the reflection factor variation in the wavelength of 800nm around sodium chloride water-solution immersion 12 hours and Au addition is shown in drawing 10.

[0100] With pure Ag and an Ag-Cu alloy (Au content is the alloy of 0), to a thing with a large reflection factor decrement, a reflection factor decrement is very small and drawing 10 shows excelling in corrosion resistance extremely with the Ag-Cu-Au radical alloy which added Au. When Au was added 0.2% or more, most reflection factor decrements were not looked at by the detail.

[0101] In example 8 this example, the adhesion over the initial reflection factor of the 4 yuan radical alloy thin film which added the fourth component into the Ag-0.8%Cu-1.0%Au radical alloy, corrosion resistance (oxidation resistance), a substrate, etc. was investigated.

[0102] By the same approach as an example 1, the sample in which the various Ag radical alloy thin film (what each element of Nd, Sn, and germanium was changed in 0 - 5% of range, and was added as the fourth component) of 4 yuan shown in drawing 11 was formed was produced, and, specifically, the relation between various alloy thin films and an initial reflection factor was investigated. The relation between the addition of the fourth component and an initial reflection factor with a wavelength of 700nm is shown in drawing 11.

[0103] Although the inclination for a reflection factor to fall gradually by addition of the fourth component also in which alloy from drawing 11 was seen, even if it was the case where the fourth component concerned was added 5%, 85% or more of high reflection factor was maintainable. Therefore, it turns out as the fourth component that addition of the above-mentioned element is useful. In addition, when the fourth component was Sn, the reflection factor fall was the smallest and, subsequently was the sequence of Nd and germanium.

[0104] Next, the corrosion resistance (oxidation resistance) of a reflecting layer thin film was evaluated by the same approach as an example 4 about the above-mentioned sample. The relation between the reflection factor variation in the wavelength of 700nm before and behind a high-humidity/temperature trial and the addition of the fourth component is shown in drawing 12.

[0105] With the alloy which added the fourth element of the above in the desirable range of this invention, the reflection factor decrement did not change; or was very small, and drawing 12 showed having good oxidation resistance.

[0106] Example 9 this example estimated the adhesion of Ag radical alloy thin film of 4 yuan by the patterning test.

[0107] After producing the sample which specifically formed the various Ag radical alloy thin film of 4 yuan shown in Table 5 by the same approach as an example 1, the adhesion test by the patterning test was carried out by the same approach as an example 1. To Table 5, the exfoliation situation of a stripe pattern over the above-mentioned Ag radical alloy thin film of 4 yuan is written together.

[0108]

[Table 5]

| 合金系                     | 評価結果(剥離状況) |
|-------------------------|------------|
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Nd | 剥離なし       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Sn | 剥離なし       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ge | 剥離なし       |
| 純Ag                     | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ni | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Y  | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Al | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ga | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%In | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Pd | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Pt | 剥離あり       |

[0109] A table shows no exfoliation being accepted over the whole substrate surface, but excelling in adhesion extremely in Ag radical alloy thin film which added each element of Sn, germanium, and Nd.

[0110] Example 10 this example estimated the adhesion of Ag radical alloy thin film of 4 yuan by the peeling test.

[0111] The peeling test was carried out by the same approach as an example 2, and, specifically, the same approach as an example 1 estimated adhesion quantitatively, after producing the sample in which the 4 yuan radical alloy thin film (X is each element of Sn, germanium, and Nd) of various Ag-0.8%Cu-1.0%Au-X shown in drawing 13 was formed. The result is shown in drawing 13.

[0112] Drawing 13 showed that the adhesion reinforcement (tensile strength at the time of exfoliating) of Ag radical alloy increased with addition of the fourth element, and adhesion improved compared with the Ag-Cu-Au radical alloy of 3 yuan, and pure Ag.

[0113] The following examples 11-15 are examined centering on Ag-rare-earth-elements alloy thin film of the above (b). In addition, in these examples, the reflection factor was measured using the Model810 reconstruction machine made from Neoark (photometer B).

[0114] In example 11 this example, change of the diameter of crystal grain before and behind an environmental test was observed using the transmission electron microscope (TEM).

[0115] The sample in which various with a thickness of 1500A thin film (reflective thin film layer), i.e., pure Ag, pure Au, and Ag-0.9%Cu-1.0%Au, Ag-0.5%Nd, and Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Au of each alloy thin film was formed on the transparence polycarbonate resin substrate (substrate size : 1mm in the diameter of 50mm, thickness) was used, using DC magnetron sputtering as an observation sample. In addition, the conditions of an environmental test were made into temperature [ of 80 degrees C ], 90% [ of humidity ], and holding-time 48 hours. These results are shown in drawing 14 -23, respectively. Among these, the photograph in which the particle size before a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 14 / pure Ag ] is shown, The photograph in which the particle size after a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 15 / pure Ag ] is shown, the photograph in which the particle size before a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 16 / pure Au ] is shown, The photograph in which the particle size after a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 17 / pure Au ] is shown, the photograph in which the particle size before a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 18 / Ag-0.9%Cu-1.0%Au ] is shown, The

photograph in which the particle size after a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 19 / Ag-0.9%Cu-1.0% Au ] is shown, The photograph in which the particle size before a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 20 / Ag-0.5% Nd ] is shown, The photograph in which the particle size after a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 21 / Ag-0.5% Nd ] is shown, The photograph and drawing 23 which show the particle size before a high-humidity/temperature trial [ in / in drawing 22 / Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0% Au ] are a photograph in which the particle size after the high-humidity/temperature trial in Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0% Au is shown.

[0116] Drawing shows that the diameter of crystal grain is growing greatly to about about 5 times to that ( drawing 16 and 17) as which change of the diameter of crystal grain is hardly regarded before and after an environmental test with a pure Ag thin film ( drawing 14 and 15) and an Ag-0.9%Cu-1.0%Au thin film ( drawing 18 and 19) with a pure Au thin film. On the other hand, in the Ag-0.5%Nd thin film ( drawing 20 and 21) which added rare earth elements to Ag, and an Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Au thin film ( drawing 22 and 23), it turns out that there is almost no change of the diameter of crystal grain before and behind a trial, and grain growth of Ag radical alloy thin film is remarkably controlled by addition of rare earth elements.

[0117] In example 12 this example, it investigated about environmental-test time amount and the correlation of the diameter of crystal grain.

[0118] The various samples shown in drawing 24 like an example 11 were produced, and the diameter of crystal grain was computed with the TEM image. The result is shown in drawing 24 .

[0119] Even if the holding time increased, with Ag alloy which added elements other than rare earth elements to there being almost no change of the diameter of crystal grain, the diameter of crystal grain increased remarkably each of Ag-1% Nd which added rare earth elements among various Ag alloys, and Ag-1%Y as the holding time increased. Also in pure Ag, although the diameter of crystal grain increases with the increment in the holding time, when Au, Cu, In, Zn, and Sn are especially added to Ag, compared with pure Ag, the diameter of crystal grain is increasing remarkably. However, when Nd is added in these elements (for example, Ag-1%Nd-1%Cu-1%Au alloy), since most change of the diameter of crystal grain is not seen, it turns out that the particle-size increase depressor effect by rare earth elements is very large.

[0120] example 13 this example -- various kinds Ag -- duality -- it investigated about the correlation of the element addition in a radical alloy thin film, and the diameter of crystal grain before and behind an environmental test.

[0121] The various samples shown in drawing 25 like an example 11 were produced, and the diameter of crystal grain was computed with the TEM image. The result is shown in drawing 25 .

[0122] From drawing, as for rare earth elements (Nd, Y), the diameter increase depressant action of crystal grain is notably seen compared with other elements.

Although each of such operations is demonstrated by 0.1% of addition, even if it adds them more than it, it turns out that the operation concerned is saturated.

[0123] example 14 this example -- various kinds Ag -- duality -- the correlation of the element addition and initial reflection factor in a radical alloy thin film was investigated.

[0124] the same approach as an example 11 -- various Ag -- duality -- after producing the sample in which the radical alloy thin film (reflective thin film layer) was formed, the

reflection factor (spectral reflectance) in the range of 650nm measurement wavelength was measured. The result is shown in drawing 26 .

[0125] Even if it added Au and Cu, from drawing, the reflection factor fell in proportion to the addition by other elements to most decline in a reflection factor not being seen. In addition, although it is made into criteria for an initial reflection factor to be comparable as pure Au (85.8% of initial reflection factors) currently used for the present condition, DVD, etc., if it carries out from this viewpoint, it will be recommended that the addition of rare earth elements controls each addition of 3.0% or less, and Ti, Mg and Ta to 2.0% or less.

[0126] Example 15 this example estimated the corrosion resistance in the Ag-Nd radical alloy thin film of various presentations. Corrosion resistance (oxidation resistance) investigated and evaluated the amount of falls of the reflection factor before and behind a high-humidity/temperature trial (the temperature of 80 degrees C, 90% of humidity, holding-time 48 hours). The reflection factor (wavelength of 650nm) of a reflective thin film layer was measured about each sample after high-humidity/temperature test termination, and, specifically, corrosion resistance (oxidation resistance) was evaluated by computing the difference (namely, decrement of the reflection factor after test termination) of the reflection factor before and behind a trial. These results are shown in Table 6. While writing together the corrosion resistance of pure Au and pure Ag by reference, the corrosion resistance in the Ag-Y alloy thin film which added Y instead of Nd was also written together.

[0127]

[Table 6]

|              | 初期反射率<br>(%) | 高温高湿試験後の<br>反射率(%) | 反射率差<br>(%) |
|--------------|--------------|--------------------|-------------|
| 純Au          | 85.8         | 85.1               | -0.7        |
| 純Ag          | 90.5         | 83.5               | -7.0        |
| Ag-1%Nd      | 89.0         | 87.1               | -1.9        |
| Ag-1%Y       | 89.5         | 87.4               | -2.1        |
| Ag-1%Nd-1%Au | 88.8         | 87.7               | -1.1        |
| Ag-1%Nd-1%Cu | 88.6         | 87.4               | -1.2        |
| Ag-1%Nd-1%Pd | 86.7         | 85.5               | -1.2        |
| Ag-1%Nd-1%Mg | 86.2         | 84.4               | -1.8        |
| Ag-1%Nd-1%Ti | 86.4         | 84.8               | -1.6        |
| Ag-1%Nd-1%Ta | 86.1         | 84.5               | -1.6        |

[0128] With the alloy which in the case of pure Ag the amount of reflection factor falls fell greatly with -7.0%, and was inferior to corrosion resistance, but added Nd and Y to Ag, the amount of reflection factor falls is [ about ]. -Becoming 2.0%, corrosion resistance improves. Furthermore, with the alloy which added Ti, Mg, and Ta to Ag-Nd, corrosion resistance improves further and it turns out that corrosion resistance is improved further further in the alloy which added Au, Cu, and Pd.

[0129]

[Effect of the Invention] since it is constituted as mentioned above and increase of the diameter of crystal grain which is excellent in the adhesion over other thin films which constitute disk substrates (polycarbonate substrate etc.) and a disk not to mention having a high reflection factor, or originates in diffusion of Ag is controlled, the reflecting layer of this invention for optical information record media was able to boil markedly the engine performance and the dependability of an optical information record medium (each optical disk of a read-in mold, a postscript mold, and a rewriting mold), and was able to

raise them. Moreover, the sputtering target of this invention also does so the merit that the reflective thin film layer excellent also in many properties, such as adhesion besides the merit that the component presentation of the reflective thin film layer which is suitably used when forming the above-mentioned reflecting layer for optical information record media by sputtering, and is formed becomes easy to be stabilized, structural stability, a reflection property, and corrosion resistance (especially oxidation resistance), is obtained efficiently. Especially the optical information record medium of this invention is useful to the optical information record medium except a magneto-optic-recording medium.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15464

(P2002-15464A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>          | 識別記号  | F I           | テーマコード(参考)        |
|------------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| G 1 1 B 7/24                       | 5 3 8 | G 1 1 B 7/24  | 5 3 8 E 4 K 0 2 9 |
|                                    |       |               | 5 3 8 C 5 D 0 2 9 |
| C 2 2 C 5/08                       |       | C 2 2 C 5/08  | 5 D 1 2 1         |
| C 2 3 C 14/06                      |       | C 2 3 C 14/06 | R                 |
| 14/14                              |       | 14/14         | D                 |
| 審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く |       |               |                   |

|              |                              |          |  |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2000-395894 (P2000-395894) | (71) 出願人 | 000001199<br>株式会社神戸製鋼所<br>兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号   |
| (22) 出願日     | 平成12年12月26日 (2000.12.26)     | (72) 発明者 | 大西 隆<br>神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会<br>社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内  |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-130898 (P2000-130898) | (72) 発明者 | 高木 勝寿<br>神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会<br>社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 |
| (32) 優先日     | 平成12年4月28日 (2000.4.28)       | (74) 代理人 | 100067828<br>弁理士 小谷 悦司 (外1名)                     |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                     |          |  |
|              |                              | 最終頁に続く   |  |

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層、光情報記録媒体及び光情報記録媒体用スバッタリングターゲット

(57) 【要約】

【課題】 高反射率を有することは勿論のこと、耐久性に優れた新規な光情報記録媒体用反射層または半透明反射層を提供する。

【解決手段】 Cuを0.5% (原子%の意味、以下同じ) 以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するか; 及び/又は希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基合金で構成されていることを特徴とする耐久性に優れた光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cuを0.5%（原子%の意味、以下同じ）以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するか；及び／又は希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基合金で構成されていることを特徴とする耐久性に優れた光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層。

【請求項2】 Cuを0.5%以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するAg基合金で構成されていることを特徴とする密着性に優れた反射層または半透明反射層。

【請求項3】 前記Ag基合金が、更にAu, Y, およびNdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%含有することにより反射特性及び耐酸化性が高められたものである請求項2に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項4】 希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基合金で構成されていることを特徴とするAgの結晶粒成長が抑制された反射層または半透明反射層。

【請求項5】 前記希土類元素はNdまたはYである請求項4に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項6】 更に、Au, Cu, Pd, Mg, Ti, およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%含有することにより耐酸化性が高められたものである請求項4または5に記載の反射層または半透明反射層。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載のAg基合金で構成されている反射層または半透明反射層を備えた光情報記録媒体。

【請求項8】 請求項1~6のいずれかに記載のAg基合金で構成されていることを特徴とする光情報記録媒体用スパッタリングターゲット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐久性に優れた【詳細には、特にディスク基板（ポリカーボネート基板等）及びディスクを構成する他の薄膜に対する密着性

（以下、「基板等に対する密着性」で代表させる場合がある）；Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制されるという意味での構造安定性に優れた】光情報記録媒体用の反射層または半透明反射層（光ディスク用反射層または光ディスク用半透明反射層）、光情報記録媒体、及び光情報記録媒体の反射層用スパッタリングターゲットに関するものである。本発明の反射層は高い反射率をも有している為、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク（書き込み・変更不可）；CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク（一回限りの記録

と繰返し再生が可能）；CD-R/W、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW、PD等の書き換え型光ディスク（繰返し記録・再生が可能な光ディスク）等に好適に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】 光ディスクには幾つかの種類があるが、記録再生原理の観点からすれば、①読み出し専用ディスク、②書き換え型（相変化型）ディスク、及び③追記型ディスクの三種類に大別される。

【0003】 このうち①の読み出し専用ディスクは、基本的に、ポリカーボネート基体等の透明プラスチック基体上に、Ag, Al, Au等を母材とする反射膜層、およびUV硬化樹脂保護膜層等の保護膜層が積層してなるものである。上記読み出し専用ディスクは、透明プラスチック基体上に設けられた凹凸のピットにより記録データを形成し、ディスクに照射されたレーザー光の位相差や反射差を検出することによりデータの再生を行うものである。上記積層タイプの他、図1に示す様に、透明プラスチック基体1上に、半透明反射膜層2を設けた基材と、反射膜層4を設けた基材とを、接着層3を介して張り合わせ、更にUV硬化樹脂保護膜層5を積層してなるものもあり、これは、上記の各反射膜層及び半透明反射膜層に記録したデータを読み出すというものである。片面で記録再生する方式では、データは読み出し専用（書き込み・記録不可）であり、この様な方式を採用した光ディスクとして、CD-ROM、DVD-ROM等が挙げられる。

【0004】 次に、上記②の書き換え型（相変化型）の光ディスクは、レーザー光のパワーと照射時間をコントロールし、記録層に結晶相と非晶質相の2相状態を形成することによりデータを記録し、両相の反射率変化をレーザーで検出することによりデータの検出（再生）を行うものである。この記録再生方式では繰返し記録・再生が可能であり、通常、数千回から数十万回程度、繰返し記録することができる。上記書き換え型の光ディスクの基本構造は図2に示す様に、透明プラスチック基体1上に、誘電体層7、記録層8、誘電体層7、反射膜層4、及びUV硬化樹脂保護膜層5の各種薄膜層が積層してなるものであり、かかる方式を採用する光ディスクとしては、CD-RW、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW等が挙げられる。

【0005】 また、上記③の追記型光ディスクは、レーザー光のパワーにより記録薄膜層（有機色素層）の色素を発熱・変質させ、グルーブ（基板に予め刻まれている溝）を変形させることによりデータを記録し、変質箇所の反射率と未変質箇所の反射率との差を検出することによりデータの検出（再生）を行うものである。図3に、追記型光ディスクの基本構造を示す。図中、1は透明プラスチック基体、6は有機色素層、4は反射膜層、5はUV硬化樹脂保護層である。この記録再生方式では、一

度記録されたデータが書換えられないこと（一回限りの記録と繰返し再生）が特徴であり、かかる方式を採用する光ディスクとしては、CD-R、DVD-R等が挙げられる。

【0006】上記の各光ディスクにおいて、反射薄膜層材料には、反射率、熱伝導率、耐熱衝撃性、化学的安定性〔特に耐食性（耐酸化性）〕、基板等に対する密着性等の諸特性に優れ、記録特性の経時変化が少ないこと等が要求されている。

【0007】例えば上記②の書き換え型光ディスク用反射薄膜層は放熱薄膜層を兼ねていることから、上記特性の他、更に熱伝導率に優れていることが要求される。特に高密度記録においては、記録密度向上の観点から、反射放熱層の熱伝導率が大いことが不可欠である。ところが、かかる要求特性を満足する反射層用材料は未だ提供されていないのが実情である。

【0008】例えば書き換え型光ディスク用反射薄膜層材料として汎用されているAl合金は、記録再生に使用されるレーザー波長（780nm、650nm）に対し、比較的高い反射率及び耐食性（化学的耐食性）を有しているが、反射率の点では未だ不十分であり、Au系やAg系に比較して反射率が劣るという欠点がある。更にAu系に比べ、化学的安定性に劣る他、熱伝導率が低いという欠点も抱えている。特に、書き換え型及び追記型の各ディスクで要求される高熱伝導性に劣るという欠点もある。従って、Al合金を反射薄膜層に使用したのでは、当該反射層に要求される諸特性を具備させることは困難であり、その結果、ディスクの構造や設計に制約が生じるという不具合があった。

【0009】そこでAl合金に代わり、Au、Ag、Cuを反射薄膜層用材料として使用することが提案されているが、夫々以下に掲げる問題を抱えている。

【0010】例えば純AuまたはAuを主成分とする合金は、化学的安定性に優れ、記録特性の経時変化が少なく、且つ、高反射率、高耐食性及び高熱伝導率が得られるという利点はあるが、Auは極めて高価であり、実用的でない。更に、次世代の主たるレーザー波長となる青色レーザー（波長405nm）に対し、十分な反射率が得られないという問題がある。

【0011】また、純CuまたはCuを主成分とする合金は安価であるが、耐食性（特に耐酸化性）に劣る他、Au系と同様、青色レーザーに対する反射率が低いという欠点を抱えている。その結果、ディスクの信頼性（耐久性）低下を招く恐れがある。

【0012】また、純AgまたはAgを主成分とする合金では、実用波長域の400～480nmでは充分優れた高反射率を示すものの、耐食性及び記録特性の経時変化では、Au系反射膜よりも劣るという欠点がある。

【0013】更に上記Au、Ag、Cuの各材料を用いたときには、いずれも、基板等に対する密着性に劣ると

いう問題もある。光ディスクの反射放熱層は繰返し記録に伴い、ヒートサイクルによる熱的衝撃により、当該反射放熱層の界面と接している他の薄膜と付着力が低下する。その結果、実効的な熱伝導の低下や熱伝導のムラが生じ、最終的にはジッター等が増加し、ディスクの記録再生特性が著しく劣化する様になってしまう。

【0014】一方、上記③の追記型光ディスクの反射薄膜層においても、上記②の書き換え型光ディスクと同様の問題が生じている。

【0015】上記追記型の光ディスクでは、反射薄膜層用材料として、Au又はAuを主成分とする合金が汎用されている。これらの材料は、記録再生に使用されるレーザー波長（780nm、650nm）に対し、有機色素層が存在しても70%以上の高反射率を達成することができる。しかしながら前述した通り、Auは極めて高価であり、コスト上昇の主な原因となっている。

【0016】そこで、上記材料に代わり、Ag、Cu、Alを反射薄膜材料として用いることが提案されている。ところが純Ag、純Cuを主成分とする合金では、前述の如く耐食性に劣るという欠点がある。

【0017】また、純Al若しくはAlを主成分とする合金では耐久性に劣るという問題がある。即ち、純Al、純Alを主成分とする合金を光ディスクの反射薄膜層に用いると、マイグレーションや化学反応による反射率の低下、エラーの増加等ディスク特性が経時変化を生じ易い為、高度の信頼性が要求される追記型光ディスクに使用するのは困難である。更にAl材料は反射率が低く、特に合金元素を添加したAl基合金では反射率が一層低くなり、有機色素層が存在すると70%以上の高反射率を達成することができないという問題もある。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】この様に光ディスク用反射薄膜層には、信頼性の高い媒体を得るべく、高反射率、化学的安定性（特に耐酸化性）、基板等に対する密着性、構造安定性、記録特性の安定性、低コスト等の諸特性を満たすことが要求されているにもかかわらず、これらの要求特性全てを満足する金属薄膜層は未だ提供されていない。反射率、化学的安定性等の点ではAuが最も優れているが、コストが高つく他、次世代規格の青色レーザー（波長405nm）では反射率が大幅に低下するという問題がある。

【0019】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高反射率を有することは勿論のこと、耐久性〔詳細には、特にディスク基板及びディスクを構成する他の薄膜に対する密着性；構造安定性〕も良好な新規な光情報記録媒体用反射層・半透明反射層、光情報記録媒体、及び光情報記録媒体用スパッタリングターゲットを提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本

10

20

30

40

50

発明に係る耐久性に優れた光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は、(a) Cuを0.5%以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するか、及び/又は(b)希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg基合金で構成されているところに要旨を有するものである。尚、本発明における半透明反射層(膜)とは、ディスク片面に2層以上の多層記録を行う媒体の反射膜として用いられる膜で、透過率・反射率はディスクの構成によって規定されるが、おおよそ20~80%の透過率を有する薄膜を意味する。また、本発明における反射層(膜)とは、ディスク片面に単層記録の反射膜、若しくは多層記録の最下層の反射膜として用いられる薄膜で、透過率はほぼ0%で、反射率はディスクの構成により規定されるが、おおよそ70%以上である。

【0021】ここで、(a) Cuを0.5%以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有する含有するAg基合金(以下、Ag-Cu系合金と呼ぶ場合がある)で構成されてなる反射層または半透明反射層は、基板等に対する密着性に優れるという意味で耐久性に優れているものである。

【0022】上記Ag-Cu系合金において、更にAu, Y, およびNdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%含有するものは反射特性及び耐酸化性が高められるので、いずれも好ましい態様である。

【0023】一方、(b)希土類元素の少なくとも一種(好ましくはNd及び/又はY)を0.1%以上含有するAg基合金(Ag-希土類元素合金)で構成されてなる反射層または半透明反射層は、Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制される結果、結晶構造の安定性に優れており、記録特性の安定性、ひいては耐久性という実用上の効果につながるものである。

【0024】上記Ag-希土類元素合金において、更に、Au, Cu, Pd, Mg, Ti, およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%含有するものは耐酸化性が高められるので好ましい態様である。特に、Au, Cu, Pdを添加したAg-希土類元素合金は有用であり、合金化による反射率の低下を抑制しながら、耐酸化性を一層向上させることができるものである。

【0025】本発明の光情報記録媒体用反射層または半透明反射層は、読み出し専用型、書き換え型、追記型のいずれにも適用され得るが、特に追記型及び読み出し専用型の光ディスクに好適に用いることができる。

【0026】また、上記光情報記録媒体用反射層または半透明反射を備えた光情報記録媒体、及び上記Ag基合金で構成された光情報記録媒体用スパッタリングターゲ

ットも本発明の範囲内に包含される。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明者らは、光情報記録媒体用反射層または半透明反射層(以下、「反射層」で代表させる場合がある)に要求される諸特性のうち、特に耐久性向上に優れた材料を提供するという観点から鋭意検討してきた。本発明における耐久性向上の指標としては、具体的に、①ディスク基板(ポリカーボネート基板等)及びディスクを構成する他の薄膜に対する密着性(以下、「基板等に対する密着性」で代表させる場合がある)を向上させることにより耐久性が高められる場合と、②Agの拡散が抑制され、結晶粒成長が抑制される結果、構造安定性に優れ、最終的に耐久性が高められる場合の両方を掲げ、かかる観点から実験を行った。

【0028】詳細には本発明者らは、Agに種々の元素を添加して作製したAg基合金スパッタリングターゲットを用い、スパッタリング法により種々の成分組成からなるAg基合金薄膜を形成し、反射薄膜層としての特性を評価した。その結果、(a)所定量のCu、及びNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するAg基合金薄膜は基板等との密着性に極めて優れることが明らかになった。更に上記Ag-Cu系合金において、Au, Y, およびNdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を所定量添加する(特に好ましくはAuを含み、更にY, Ndの少なくとも一種を添加する)と反射特性及び耐食性(特に耐酸化性)が向上することを見出すと共に、(b)所定量の希土類元素を含有するAg基合金薄膜は構造安定性に極めて優れることが明らかになった。更に上記Ag-希土類元素合金において、Au, Cu, Pd, Mg, Ti, およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を所定量添加する(特に好ましくはAu, Cu, Pdの少なくとも一種を含む)と耐食性(特に耐酸化性)が向上することを見出し、本発明を完成した。

【0029】一般に反射率は、Agに合金元素を添加すると、純Agの場合に比べ、減少する傾向にある。しかしながら、本発明の如く合金の成分組成や添加量を適切に調整した場合には、反射率の減少を許容可能範囲内に制御することができるのみならず、従来に比べ、密着性、構造安定性などの耐久性を始めとする諸特性を高水準で達成し得ることができた。

【0030】以下、本発明の光情報記録媒体用反射層(a)及び(b)を構成する要件について、順次説明する。

【0031】(a) Cuを0.5%以上、並びにNd, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するAg基合金(Ag-Cu系合金)で構成されてなる反射層または半透明反射層

上記態様では、Cuを0.5%以上含有し、且つ、N

d, Sn, およびGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%含有するAg合金で構成されている。即ち、上記発明の最重要ポイントは、Ag合金に上記元素を所定量添加すると基板等に対する密着性が著しく向上することを明らかにしたところにある。

【0032】本発明者らの検討結果によれば、まず、Ag-Cu合金薄膜では、Cu添加量が多いほど基板等に対する密着性は向上し、Cuの添加量が0.5%以上になると、純Ag薄膜に比べ、同程度若しくはそれ以上の優れた密着効果を示すことが分かった。但し、反射特性や耐食性（特に耐酸化性）との関係を考慮するとその上限を5%（より好ましくは3%）に定めることが好ましい。Ag-Cu合金薄膜の反射特性や耐酸化性を調べると、Cu添加量が多いほどこれらの特性は低下する傾向にあるからである。

【0033】ここで、Au-Cu合金におけるCu含有量と耐酸化性／反射特性との関係について詳述する。まず、Cu含有量と耐酸化性との関係についてであるが、一般に耐酸化性は反射率の減少量で評価される。そして、長波長域（例えば波長800~600nmの領域）における反射率の減少量から耐酸化性を評価した場合、Cu含有量が0.5%未満では所望の効果が充分発揮されないが、Cu含有量が0.5%以上になると、含有量が多くなるにつれ耐酸化性も向上し、3%付近でその効果は飽和する。一方、短波長域（例えば波長390nm付近の領域）における反射率減少量から耐酸化性を評価した場合には、Cuの添加に伴い耐酸化性は徐々に向上し、1%付近で耐酸化性は最大となるが、それ以上添加すると逆に耐酸化性は低下し始め、Cu含有量が5%を超えると、純Agに比べ耐酸化性は劣ることが分かった。

【0034】次に、Cu含有量と反射特性の関係についてであるが、AgにCuを含有させたAg合金薄膜では、Cu含有量が0.3~3%と少ない場合は、純Agに比べ高い反射率を示すが、Cu含有量が3%を超えると反射率は純Agに比べ低くなることが分かった。

【0035】従って、高い反射特性及び耐食性を維持しつつ、更に優れた密着効果も確保する為には、Cuの添加量を0.5~5%の範囲に制御することが好ましい。

【0036】尚、従来の光情報記録媒体用反射層においても、Ag-Cu合金を用いた例はある。しかしながら、本発明の如くCuを所定量添加することにより基板等に対する密着性が高められることまでは、いずれの内容を精査しても全く開示されていない。

【0037】例えば特開平10-177742には、反射膜がCu:0.1~15原子%及びAg:85~99.9原子%からなる光記録媒体が開示されている。しかし、当該公報を精査しても、「Agに特定量のCuを添加した薄膜は高反射率でしかも耐食性に優れる」とい

う程度の認識しかなく、上記公報はあくまでも耐食性及び反射特性の観点からCuの添加量を定めたに過ぎない。

【0038】また、特開平6-208732には、Ag-Pd及び／又はCuの合金がコンパクトディスクの反射層に好適である旨記載されている。その理由として、これらの合金は優れた環境安定性を示し、耐食性に優れること；特にAg-Pd合金は有機ポリカーボネート基板に対し、非常に良好な接着性を有することを掲げている。しかしながら、上記公報には本発明の如くAg-Cu合金が優れた密着効果を有することまでは開示も示唆もされていない。

【0039】この様に光情報記録媒体の分野において、基板等に対する密着性向上の目的でCuを所定量添加することが有効であるという知見は従来知られておらず、本発明者らによって始めて見出されたものである。

【0040】更に上記態様では、Nd, Sn, 及びGeよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5~3%（より好ましくは0.5~2%）の範囲で添加することが必要である。これら元素の合計添加量が0.5%未満では、密着性向上作用が十分発揮されず、一方、上記元素の合計添加量が3%を超えると、逆に当該作用が低下し、光情報記録媒体用反射層としての性能が劣化下してしまう。

【0041】尚、各元素の好ましい添加量は、上記元素間で効果発現領域が異なる為、若干相違する。具体的には、Nd:1.0~3.0%、Sn:0.5~2.0%、Ge:0.5~3.0%の範囲内に制御することが推奨される。

【0042】尚、本発明では、光情報記録媒体用反射層に要求される基本特性〔即ち、反射率及び耐食性（耐酸化性）〕の更なる向上を目的として、更にAu, Y, 及びNdよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.2~5.0%（より好ましくは0.4~3.0%）含有することが好ましい。これら元素の合計添加量が0.2%未満では上記作用が十分発揮されず、一方、上記元素の合計添加量が5.0%を超えると、逆に当該作用が低下し、光情報記録媒体用反射層としての性能が劣化下してしまう。

【0043】上記元素のなかでも特にAuを0.3~5%（より好ましくは0.4~3.0%）含有することが好ましい。Ag-Cu系合金に上記範囲のAuを添加した合金は、純Agと同程度の非常に高い反射率を維持しつつ、しかも耐食性（特に耐酸化性）は純Agに比べ、一層向上するからである。

【0044】ここで、Au添加による耐酸化性向上効果は、概ねAgの添加量が多いほど顕著に見られ、主として短波長域（例えば390nm付近の領域）では反射率減少量の抑制という結果で顕著に現れる。一方、長波長域（例えば600~800nmの領域）では、0.3%

程度の極く少量のAu添加により反射率の減少量は抑制されるが、それ以上添加しても耐食性向上効果は飽和し、Auは高価な元素であるから経済的に無駄である。また、Au添加量が5%を超えると、純Agに比べ、反射率は低下する。これらの結果を総合的に勘案し、Auの好ましい添加量を上記範囲に定めた。

【0045】更に、Y及びNdの添加も上記作用を有効に発揮させるうえで有効である。各元素の好ましい添加量は、各元素間で効果発現領域が異なる為、若干相違する。具体的には、Au：0.5～1.5%、Y：1～3%、Nd：1～3%の範囲内に制御することが推奨される。上記範囲内では、純Ag薄膜を用いたのと同程度の高反射率を維持できるからである。

【0046】本発明の光情報記録媒体用反射層は、上記成分を含有し、残部Agであるが、更に本発明の作用を損なわない範囲で、上記成分以外の他の成分を添加しても良い。例えば硬度向上等の特性付与を目的として、Pd、Pt等の貴金属や遷移元素（前述したものを除く）を積極的に添加しても良い。また、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等のガス成分や、溶解原料であるAg-Cu合金に予め含まれている不純物が含まれていても構わない。

【0047】(b) 希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg合金（Ag-希土類元素合金）で構成されてる反射層または半透明反射層

上記態様では、希土類元素の少なくとも一種を0.1%以上含有するAg合金で構成されている。即ち、上記発明の最重要ポイントは、Ag合金に希土類元素の少なくとも一種（好ましくはNd及び/又はY）を0.1%以上添加すると、Agの結晶粒径成長が抑制され、記録特性の安定性に優れる結果、耐久性が向上することを明らかにしたところにある。

【0048】本発明者らの検討結果によれば、Ag-希土類元素合金薄膜では、環境試験（温度80℃、湿度90%）において、希土類元素を0.1%以上添加すれば、Agの拡散に起因する結晶粒径の増大を抑制する結晶粒径成長は抑制されることが分かった。但し、反射特性との関係を考慮するとその上限を3%（より好ましくは2%）に定めることが好ましい。Ag-希土類元素合金薄膜の反射特性を調べると、希土類元素の添加量が多いほど反射特性は低下する傾向にあるからである。尚、Agに希土類元素を0.1%以上添加したAg合金は、純Agに比べ、化学的安定性（特に耐酸化性）に優れていることも分かった。

【0049】この様にAgに希土類元素を添加したAg-希土類元素合金薄膜は、耐酸化性に優れると共に、構造安定性にも著しく優れるものである。特に、スパッタリング等の成膜プロセスにより作成された純Ag薄膜は、原子空洞等の多くの欠陥を含み、Agが拡散して容易に凝集する為、環境試験の条件下ではAg結晶粒径の増大が起り易くなる。これに対し、純Au薄膜の場合

は、同様に環境試験下で実施したとしてもAu結晶粒径の増大は殆ど認められず、純Ag薄膜と純Au薄膜との構造安定性には大きな差異があることが分かった。この様な結晶粒径の増大は、薄膜の熱伝導や変化、応力状態、膜強度、界面性状の変化を伴い、最終的には、媒体の記録特性の劣化につながるものである。そこで、この様なAg結晶粒径の増大を防止すべく、本発明者らが鋭意検討したところ、Ag原子に対し、より大きな原子半径を有する希土類元素を添加すれば、Agの拡散を抑制し、結晶粒径の成長を抑制し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0050】本発明に用いられる希土類元素は、3A族に属する元素、即ち、Sc、Y、ランタノイド15元素、アクチノイド15元素が挙げられるが、コストや工業的流通量などを考慮すると、特にNd、Yの使用が推奨される。上記希土類元素は、0.1%以上、好ましくは0.3%以上添加することが好ましい。それ以上添加しても、上記作用は飽和してしまうからである。これらの希土類元素は単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても構わない。

【0051】但し、反射特性を考慮すると、その上限を3.0%に定めることが好ましい。本発明では、反射特性の目標レベルの一つとして、一般的なDVDで使用される波長650nmにおいて、純Au薄膜と同程度の反射率にすることを掲げているが、希土類元素の添加量が3.0%を超えると、反射特性が著しく低下するからである。より好ましくは2.0%以下である。更に、上記範囲では、耐酸化性も純Agに比べ、良好であることから、所望の薄膜が得られることが分かった。

【0052】従って、高い反射特性及び耐食性を維持しつつ、更に、Ag結晶粒径の成長を抑制する為には、希土類元素の添加量を0.1%以上（好ましくは0.3%以上）、3.0%以下（好ましくは2.0%以下）に制御することが好ましい。

【0053】尚、特開平3-156753には、Ag-Au合金に、Yなどの遷移金属を0.3～8.0%添加した反射層を有する光記録媒体が開示されている。しかしながら、上記公報には、本発明の如くAg結晶粒径抑制という課題については全く意図しておらず、かかる観点から、Yなどの遷移金属を添加する旨の記載は全くない。実際のところ、上記公報でYと同等効果を示す元素として列挙されているTi、Ta、Zr、Re、In、Sn、Zn、Mgの各元素では、本発明の特徴である薄膜の粒成長抑制効果は殆どなく、かかる観点からも、上記公報に記載の発明と本発明とは、異なるものであることが容易に理解できる。

【0054】その他、特開平6-208732、USA6007889には、AgにAu、Cu、Pd、Rh等の元素を添加して耐久性を改善する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法により、耐食性は改善



されるものの、Ag合金薄膜の構造の経時変化を抑制するには未だ不十分であった。

【0055】上記Ag-希土類元素合金において、更に、Au、Cu、Pd、Mg、Ti、およびTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0.5～5.0%含有するものは、耐酸化性が一層高められるので好ましい態様である。前述した通り、Agに希土類元素を添加したAg合金薄膜は、純Agに比べ、耐酸化性が向上するが、Ag-希土類元素に上記の元素を添加したときには、合金化による反射率の低下を抑制しながら、更に耐酸化性が向上するというメリットがある。一般に、光情報記録媒体の耐酸化性は反射率の減少量で評価されるが、光情報記録に用いられる実用的なレーザー波長である780、650、405nm近傍の波長域における反射率の減少量から耐酸化性を評価したところ、これらの元素を合計で0.5%以上添加すると耐酸化性が向上するが、5%を超えると純Agに比べ、耐酸化性は低下することが明らかになった。ちなみに、レーザーの波長に関し、世代前の規格(CD)では780nmであったが、これからの規格(DVD)では650nmとなり、更に2002年以降の次世代規格では、青色レーザー(405nm)が標準になることが予想されている。

【0056】上記元素による耐酸化性向上作用は、元素の種類によっても若干相違するが、Cu:0.5～5.0%、Au:0.5～5.0%、Pd:0.5～3.0%、Mg:0.5～3.0%、Ti:0.5～3.0%、Ta:0.5～3.0%の範囲に制御することが推奨される。このうちMg、Ti及びTaは、耐酸化性向上作用はCu、Au、Pdに比べて劣るものの、コストが安くつくというメリットがある。また、AuやPd以外の貴金属元素(Ru、Rh、Ir等)も同様に耐酸化性向上作用は見られるものの、コストが高く、実用的でない。尚、これらの元素は単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても構わない。

【0057】本発明の光情報記録媒体用反射層は、上記成分を含有し、残部Agであるが、更に本発明の作用を損なわない範囲で、上記成分以外の他の成分を添加しても良い。例えば硬度向上等の特性付与を目的として、Pt等の貴金属や遷移元素(前述したものを除く)を積極的に添加しても良い。また、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等のガス成分や、溶解原料であるAg-Cu基合金に予め含まれている不純物が含まれていても構わない。

【0058】本発明では、上記(a)または(b)の成分組成からなるAg合金はスパッタリング法により形成されたものであることが推奨される。本発明に用いられる元素[例えば上記(a)の態様の場合、基板等に対する密着性向上元素(Cu、Ti、Nd、W、Mo、Sn、Ge)、反射特性及び耐酸化性向上元素(Au、Ni、Y、Nd)]は、平衡状態ではAgに対する固溶限

が極めて小さい(尚、Auは全率固溶する)が、スパッタリング法により形成された薄膜では、スパッタリング法固有の気相急冷によって非平衡固溶が可能になる為、その他の薄膜形成法でAg合金薄膜を形成した場合に比べ、上記合金元素がAgマトリックス中に均一に存在し、その結果、耐硫化性や密着性が著しく向上するからである。

【0059】また、スパッタリングの際には、スパッタリングターゲット材として、溶解・鋳造法で作製したAg合金(以下、「溶製Ag合金ターゲット材」という)を使用することが好ましい。かかる溶製Ag合金ターゲット材は組織的に均一であり、また、スパッタ率及び出射角度が均一な為、成分組成が均一なAg合金薄膜(反射金属層)が安定して得られる結果、より高性能の光ディスクが製作されるからである。尚、上記溶製Ag合金ターゲット材の酸素含有量を100ppm以下に制御すれば、膜形成速度を一定に保持し易くなり、Ag合金薄膜の酸素量も低くなる為、当該Ag合金薄膜の反射率及び耐食性(特に耐硫化性)を著しく高めることが可能になる。

【0060】尚、本発明の反射層は単層からなることが推奨される。光情報記録媒体用反射金属層のなかには、該金属反射層の上に無機保護層が被覆された2層タイプのもの、該金属反射層の上に異なる金属薄膜が積層された2層タイプのもの等、単層以外の構成からなる反射金属層も提案されている。このうち前者は、金属反射層(Ag合金薄膜層)の上に無機保護層を積層することにより、熱伝導率の調整と高温多湿下での耐久性確保を目指すものであり、一方、後者は、2種類の異なる金属若しくは合金を積層することにより、トレードオフの関係にある複数の要求特性を同時に満足させようというものである。ところが、いずれの場合においても、金属反射層の上に無機保護層若しくは異なる金属層等を別途形成しなければならず、製造コスト(材料コスト+成膜コスト)が増加する。これに対し、本発明の反射層は上記の如く構成されており、それ自体で充分、密着性、反射特性、耐久性(耐酸化性)等の諸特性に優れる為、敢えて2層タイプとする必要はなく、単層構造で所望の特性を発揮し得るから、製造コスト上昇の恐れもない。勿論、更なる特性の向上を目指して、前述の2層タイプにしても良く、本発明では当該態様を排除する趣旨では決していない。

【0061】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0062】

【実施例】下記実施例1～10は、上記(a)のAg-Cu系合金薄膜を中心に検討したものである。尚、これらの実施例では、島津製作所製可視紫外分光光度計(光

度計A)を使用して反射率を測定した。

#### 【0063】実施例1

本実施例では、パターンングテストにより各種Ag基合金薄膜の密着性を評価した。

【0064】まず、表1に示す種々の成分組成からなるAg二元基合金ターゲット(各種合金元素を2.0%含有)を用い、DCマグネトロンスパッタリングにより、透明ポリカーボネート樹脂基板(基板サイズ:直径50mm、厚さ1mm)上に厚さ1000Åの各種Ag二元基合金薄膜(反射薄膜層)を形成した試料を作製した。

【0065】次に、上記試料全面を、フォトリソグラフィ及びウェットエッチングにより幅10μmのストライプ形状に加工し、加工後のストライプパターンの剥離の有無を光学顕微鏡で観察することにより、密着性を評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0066】

【表1】

| 合金系       | 評価結果(剥離状況) |
|-----------|------------|
| Ag-2.0%Sn | 剥離なし       |
| Ag-2.0%Ge | 剥離なし       |
| Ag-2.0%Cu | 剥離なし       |
| Ag-2.0%Ni | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Au | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Y  | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Nd | 剥離なし       |
| 純Ag       | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Al | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Ga | 剥離あり       |
| Ag-2.0%In | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Pd | 剥離あり       |
| Ag-2.0%Pt | 剥離あり       |

【0067】表1のうちCu、Sn、Ge、Ndの各成分を含有するAg二元基合金では、基板全面にわたって剥離は一切認められず、密着性に極めて優れることが分かる。

#### 【0068】実施例2

本実施例では、ピーリングテストにより各種Ag基合金薄膜の密着性を評価した。

【0069】まず、実施例1の試料のうち密着性が良好であると認められた試料(Cuを除く)について、使用する樹脂基板の大きさを、基板サイズ:12.7×12.7mmに変化させたこと以外は実施例1と同様にして各種Ag二元基合金薄膜を形成した試料を作製した。次に、上記試料についてピーリングテストを実施し、剥離時の荷重(引張強度)を測定することにより密着性を定量的に評価した。具体的には、試料の基板側と薄膜側に夫々金属製治具を貼付けて固定し、両金属製治具について、引張試験機により引張試験を行い、薄膜と基板が界面から剥離される時点の荷重(引張強度)を測定する。尚、金属製治具の貼付固定には通常、接着剤が使用されるが、本実施例では、接着時に熱がかかることを避ける為、接着剤として、常温硬化タイプの2液性エポキ

シ樹脂を使用した。また、比較の為に、他の元素を含有するAg二元基合金薄膜についても同様に試験した。これらの結果を表2に示す。

#### 【0070】

【表2】

| 合金系       | 引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|----------------------------|
| Ag-2.0%Sn | 137.7                      |
| Ag-2.0%Ge | 173.8                      |
| Ag-2.0%Nd | 180.4                      |
| Ag-2.0%Cu | 91.4                       |
| 純Ag       | 19.0                       |
| Ag-2.0%Al | 76.7                       |
| Ag-2.0%Mg | 44.7                       |
| Ag-2.0%Ga | 49.6                       |
| Ag-2.0%In | 25.1                       |

【0071】表2のうち前記実施例1より密着性良好と認められたAg二元基合金は、いずれも引張強度が90kgf/cm<sup>2</sup>以上と極めて高い密着性を示している。これに対し、他のAg二元基合金では、いずれも引張強度が低く、密着性に劣っていた。

【0072】これらの結果より、Ag-Cu基、Ag-Sn基、Ag-Ge基、Ag-Nd基の各合金基は密着性に極めて優れることが確認された。

#### 【0073】実施例3

本実施例では、Ag-Cu二元基合金薄膜の基板等に対する密着性について、Cu添加量を種々変化させて調べた。

【0074】具体的には、Ag-Cu二元基合金ターゲットを用い、実施例1と同様にしてAg-Cu二元基合金薄膜を形成した試料を作成した後、実施例2と同様にしてピーリングテストを実施し、密着性を定量的に評価した。これらの結果を図4に示す。

【0075】図4より、Ag-Cu二元基合金では、Cu添加量の増加に伴い、基板等に対する密着強度(剥離する際に引張強度)は増加する傾向にあることが分かる。

#### 【0076】実施例4

本実施例では、各種Ag二元基合金薄膜の反射率、及び高温高湿試験前後の反射率変化量を調べた。

【0077】まず、表3に示す各種Ag二元基合金ターゲット(合金元素を2.0%含有)を用い、実施例1と同様の方法により種々のAg二元基合金薄膜(反射薄膜層)を形成した試料を作製した後、測定波長:800~200nmの範囲における反射率(分光反射率)を測定した。表3に、各種Ag基合金薄膜における、波長800nmの反射率及び波長390nmの反射率を併記する。

#### 【0078】

【表3】

| 合金系       | 反射率(%)                       |                              |
|-----------|------------------------------|------------------------------|
|           | 測定波長: $\lambda=800\text{nm}$ | 測定波長: $\lambda=390\text{nm}$ |
| Ag-2.0%Sn | 96.6                         | 92.7                         |
| Ag-2.0%Ge | 92.0                         | 82.8                         |
| Ag-2.0%Cu | 98.6                         | 77.9                         |
| Ag-2.0%Au | 99.7                         | 92.3                         |
| Ag-2.0%Y  | 98.8                         | 84.2                         |
| Ag-2.0%Nd | 97.5                         | 85.9                         |
| 純Ag       | 98.3                         | 88.3                         |
| Ag-2.0%Al | 96.4                         | 71.4                         |
| Ag-2.0%Ga | 94.9                         | 97.6                         |
| Ag-2.0%In | 94.7                         | 95.3                         |
| Ag-2.0%Pd | 95.7                         | 86.9                         |
| Ag-2.0%Pt | 92.8                         | 81.3                         |

【0079】表3より、Sn、Ge、Cu、Au、Y及びNdを夫々2.0%含有するAg二元基合金はいずれも波長800nmで90%以上、波長390nmで70%以上の高い反射率を示し、これ以外の他のAg二元基合金と同程度の優れた反射率を有することが分かった。このうちSn、Cu、Au、Y、Ndの各元素を添加したAg二元基合金は、特に初期反射率（スパッタリングで成膜した直後の薄膜の反射率）が高かった。

【0080】次に上記試料を用い、環境加速（負荷）試験として高温高湿試験（温度80℃、湿度90%RHにて48時間実施）を行い、反射薄膜層の耐食性（耐酸化性）を評価した。具体的には、高温高湿試験終了後の各試料について反射薄膜層の反射率（分光反射率）を測定し、試験前後の反射率の差（即ち、試験終了後の反射率の減少量）を算出することにより耐食性（耐酸化性）を評価した。表4に、各種Ag基合金薄膜を高温高湿試験に付したときの、波長800nmの反射率変化量及び波長390nmの反射率変化量を示す。

【0081】

【表4】

| 合金系       | 反射率変化( $\Delta\%$ )          |                              |
|-----------|------------------------------|------------------------------|
|           | 測定波長: $\lambda=800\text{nm}$ | 測定波長: $\lambda=390\text{nm}$ |
| Ag-2.0%Sn | -5.8                         | -15.0                        |
| Ag-2.0%Ge | -16.1                        | -5.3                         |
| Ag-2.0%Cu | -0.4                         | -6.7                         |
| Ag-2.0%Au | -0.7                         | -2.6                         |
| Ag-2.0%Y  | +1.5                         | +5.0                         |
| Ag-2.0%Nd | +2.1                         | +8.7                         |
| 純Ag       | -1.0                         | -9.8                         |
| Ag-2.0%Al | -3.7                         | -15.7                        |
| Ag-2.0%Ga | -16.1                        | -5.3                         |
| Ag-2.0%In | -11.2                        | -8.9                         |
| Ag-2.0%Pd | -0.7                         | -2.4                         |
| Ag-2.0%Pt | -0.9                         | -1.3                         |

【0082】実験に供した試料のうち、特にCu、Au、Y、Ndの各元素を含有するAg基合金は反射率の減少量が少なく、耐食性（耐酸化性）に極めて優れることが分かる。

【0083】尚、上記表3及び表4の結果を勘案すると、高反射率及び高耐食性（高耐酸化性）の確保という

観点からすれば、特に、Ag-Cu基、Ag-Au基、Ag-Y基、Ag-Nd基各合金薄膜の使用が好ましいことが分かる。

#### 【0084】実施例5

本実施例では、Ag-Cuの二元基合金薄膜において、Cuの添加量を種々変化させたときの初期反射率及び高温高湿試験前後の反射率変化量を調べた。

【0085】詳細には、上記合金薄膜について、合金元素の添加量を変化させつつ、測定波長800~200nmの範囲における反射率（分光反射率）を測定した。反射率は反射薄膜層側から測定した。図5に、合金添加量と波長700nmにおける初期反射率の関係を示す。

【0086】その結果、Ag-Cu基合金においては、Cuの添加に伴い、初期反射率は徐々に増加し、1%付近で最大となり、その後、反射率は低下し始め、Cu添加量が3%を超えると、純Agに比べ、反射率は低くなった。

【0087】次に上記試料について、実施例4と同様の方法により反射薄膜層の耐食性（耐酸化性）を評価し、耐食性と合金元素添加量の関係を調べた。図6に、高温高湿試験前後のAg-Cu基合金薄膜について、波長700nm及び390nmの反射率と合金元素添加量との関係を示す。

【0088】図6より、いずれのAg基合金についても純Agに比べ、反射率減少量が小さく、合金化により耐食性（耐酸化性）が向上することが分かる。

【0089】詳細にはAg-Cu基合金では、波長700nmの反射率減少量はCuの添加に伴って小さくなり、3%付近で耐食性（耐酸化性）向上効果は飽和してしまう。また、波長390nmの反射率減少量は、Cu添加に伴って小さくなるが、更に添加すると反射率減少量は逆に大きくなり、添加量が3%以内であれば純Agに比べ耐酸化性は向上するのに対し、5%を超えると、純Agに比べ、耐酸化性は低下することが分かった。

【0090】従って、高い反射率と耐酸化性の両特性を具備させるためには、Ag-Cu基合金ではCu:0.5~5%の範囲に制御することが好ましいことが分かる。

#### 【0091】実施例6

本実施例では、Ag-Cu-Au基合金中のCu含有量及びAu含有量を種々変化させたときにおける、初期反射率及び耐食性（耐酸化性）を調べた。

【0092】具体的には、実施例1と同様の方法により、Ag-1.0%Cu-x%Auの三元基合金薄膜及びAg-1.0%Au-x%Cuの三元基合金薄膜（xは添加量）を形成した試料を作製し、実施例4と同様の方法により各種合金薄膜と初期反射率との関係を調べた。図7に、xの添加量と波長700nmの初期反射率との関係を示す。

【0093】図7より、Ag-1.0%Cu-x%Auの三元基合金では、Ag-Au二元基合金の場合と同



様、Au添加による反射率向上効果が認められた。詳細には、Auの添加に伴い当該合金の反射率は徐々に増加し、1%付近で反射率は最大となり、更に添加すると反射率は減少する傾向にあるが、Auを概ね5%まで添加しても98%以上の極めて高い反射率が確保されていた。一方、Ag-1.0%Au-x%Cuの三元基合金では、Cuの添加に伴いAg合金の反射率は減少傾向にあるが、Cuを約5%添加したとしても95%以上の高い反射率が確保されていた。

【0094】次に、上記試料について、実施例4と同様の方法により反射層薄膜の耐食性（耐酸化性）を評価した。図8に、高温高湿試験前後の波長700nmにおける反射率変化量と、Au若しくはCuの添加量との関係を示す。

【0095】その結果、いずれの三元基合金においても、純Ag及びAg-Cu/Ag-Auの二元基合金に比べ反射率減少量が小さく、合金化により耐食性（耐酸化性）は向上することが分かった。

【0096】実施例7

本実施例では、Ag-Cu-Au基合金中のAu含有量を種々変化させたときにおける、初期反射率及び耐食性を調べた。

【0097】具体的には、実施例1と同様の方法により、Ag-0.8%Cu-x%Auの三元基合金薄膜（xは添加量）を形成した試料を作製し、実施例4と同様の方法により各種合金薄膜と初期反射率との関係を調べた。図9に、xの添加量と波長800nmの初期反射率との関係を示す。

【0098】図9より、上記三元基合金では、Auの添加量を0~1%の範囲で変化させても95%以上の非常に高い反射率を有している。

【0099】次に、上記試料について、塩化ナトリウム水溶液浸漬試験（電解質：5%NaCl水溶液、温度：室温）を実施し、反射層薄膜の耐食性を評価した。図10に、塩化ナトリウム水溶液浸漬12時間前後の波長800nmにおける反射率変化量と、Au添加量との関係を示す。

【0100】図10より、純Ag及びAg-Cu合金（Au含有量が0の合金）では反射率減少量が大きいのに対し、Auを添加したAg-Cu-Au基合金では反射率減少量は非常に小さく、耐食性に極めて優れていることが分かる。詳細には、Auを0.2%以上添加すると反射率減少量は殆ど見られなかった。

【0101】実施例8

本実施例では、Ag-0.8%Cu-1.0%Au基合金に第四成分を添加した四元基合金薄膜の初期反射率、耐食性（耐酸化性）及び基板等に対する密着性を調べた。

【0102】具体的には、実施例1と同様の方法により、図11に示す各種Ag四元基合金薄膜（第四成分と

して、Nd, Sn, Geの各元素を0~5%の範囲で変化させて添加したもの）を形成した試料を作製し、各種合金薄膜と初期反射率との関係を調べた。図11に、第四成分の添加量と波長700nmの初期反射率との関係を示す。

【0103】図11より、いずれの合金においても、第四成分の添加により反射率は徐々に低下する傾向が見られるが、当該第四成分を5%添加した場合であっても85%以上の高い反射率を維持することができた。従って、第四成分として上記元素の添加は有用であることが分かる。尚、第四成分がSnの場合、反射率低下は最も小さく、次いで、Nd, Geの順序であった。

【0104】次に、上記試料について、実施例4と同様の方法により反射層薄膜の耐食性（耐酸化性）を評価した。図12に、高温高湿試験前後の波長700nmにおける反射率変化量と、第四成分の添加量との関係を示す。

【0105】図12より、上記第四元素を本発明の好ましい範囲で添加した合金では、反射率減少量は変化しないか非常に小さく、良好な耐酸化性を有することが分かった。

【0106】実施例9

本実施例では、パターンニングテストによりAg四元基合金薄膜の密着性を評価した。

【0107】具体的には実施例1と同様の方法により、表5に示す各種Ag四元基合金薄膜を形成した試料を作製した後、実施例1と同様の方法により、パターンニングテストによる密着性試験を実施した。表5に、上記Ag四元基合金薄膜に対するストライプパターンの剥離状況を併記する。

【0108】

【表5】

| 合金系                     | 評価結果(剥離状況) |
|-------------------------|------------|
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Nd | 剥離なし       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Sn | 剥離なし       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ge | 剥離なし       |
| 純Ag                     | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ni | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Y  | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Al | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Ga | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%In | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Pd | 剥離あり       |
| Ag-0.8%Cu-1.0%Au-2.0%Pt | 剥離あり       |

【0109】表より、Sn, Ge, Ndの各元素を添加したAg基合金薄膜では、基板全面にわたって剥離は一切認められず、密着性に極めて優れていることが分かる。

【0110】実施例10

本実施例では、ピーリングテストによりAg四元基合金薄膜の密着性を評価した。

【0111】具体的には実施例1と同様の方法により、図13に示す各種Ag-0.8%Cu-1.0%Au-Xの四元基金属薄膜(Xは、Sn、Ge、Ndの各元素)を形成した試料を作製した後、実施例2と同様の方法によりピーリングテストを実施し、密着性を定量的に評価した。その結果を図13に示す。

【0112】図13より、第四元素の添加に伴いAg合金の密着強度(剥離する際の引張強度)は増加し、Ag-Cu-Au三元基金属及び純Agに比べ、密着性が向上することが分かった。

【0113】以下の実施例11~15は、上記(b)のAg-希土類元素合金薄膜を中心に検討したものである。尚、これらの実施例では、Neoark製Model 1810改造機(光度計B)を使用して反射率を測定した。

#### 【0114】実施例11

本実施例では、環境試験前後の結晶粒径の変化を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

【0115】観察試料としては、DCマグネトロンスパッタリングを用い、透明ポリカーボネート樹脂基板(基板サイズ:直径50mm、厚さ1mm)上に厚さ1500Åの各種薄膜(反射薄膜層)、即ち、純Ag、純Au、Ag-0.9%Cu-1.0%Au、Ag-0.5%Nd、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auの各合金薄膜を形成した試料を用いた。尚、環境試験の条件は温度80℃、湿度90%、保持時間48時間とした。これらの結果を夫々、図14~23に示す。このうち、図14は純Agにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図15は純Agにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真、図16は純Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図17は純Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真、図18はAg-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図19はAg-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真、図20はAg-0.5%Ndにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図21はAg-0.5%Ndにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真、図22はAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真、図23はAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

【0116】図より、純Au薄膜では環境試験前後で結晶粒径の変化が殆ど見られない(図16及び17)のに対し、純Ag薄膜(図14及び15)及びAg-0.9%Cu-1.0%Au薄膜(図18及び19)では、約5倍程度まで結晶粒径が大きく成長していることが分かる。これに対し、Agに希土類元素を添加したAg-0.5%Nd薄膜(図20及び21)及びAg-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Au薄膜(図22及び

23)では、試験の前後で結晶粒径の変化は殆どなく、希土類元素の添加によりAg基金属薄膜の粒成長が著しく抑制されることが分かる。

#### 【0117】実施例12

本実施例では、環境試験時間と結晶粒径の相関関係について調べた。

【0118】実施例11と同様にして図24に示す種々の試料を作製し、結晶粒径をTEM像により算出した。その結果を図24に示す。

【0119】種々のAg合金のうち、希土類元素を添加したAg-1%Nd及びAg-1%Yは、いずれも保持時間が増加しても、結晶粒径の変化が殆どないのに対し、希土類元素以外の元素を添加したAg合金では、保持時間が増加するにつれ、結晶粒径が著しく増加した。純Agにおいても、保持時間の増加に伴い、結晶粒径は増加するが、特に、AgにAu、Cu、In、Zn、Snを添加したときには、純Agに比べ、結晶粒径が著しく増加している。但し、これらの元素にNdを添加すると(例えばAg-1%Nd-1%Cu-1%Au合金)、結晶粒径の変化は殆ど見られないことから、希土類元素による粒径増大抑制効果は極めて大きいことが分かる。

#### 【0120】実施例13

本実施例では、各種Ag二元基金属薄膜における元素添加量と環境試験前後の結晶粒径との相関関係について調べた。

【0121】実施例11と同様にして図25に示す種々の試料を作製し、結晶粒径をTEM像により算出した。その結果を図25に示す。

【0122】図より、他の元素に比べ、希土類元素(Nd、Y)は結晶粒径増大抑制作用が顕著に見られる。このような作用は、いずれも0.1%の添加により発揮されるが、それ以上添加しても、当該作用は飽和してしまうことが分かる。

#### 【0123】実施例14

本実施例では、各種Ag二元基金属薄膜における元素添加量と初期反射率との相関関係を調べた。

【0124】実施例11と同様の方法により種々のAg二元基金属薄膜(反射薄膜層)を形成した試料を作製した後、測定波長650nmの範囲における反射率(分光反射率)を測定した。その結果を図26に示す。

【0125】図より、Au及びCuを添加しても、反射率の低下は殆ど見られないのに対し、その他の元素では、添加量に比例して反射率が低下した。尚、初期反射率は、現状、DVDなどに使用されている純Au(初期反射率85.8%)と同程度であることが基準とされるが、かかる観点からすれば、希土類元素の添加量は3.0%以下、Ti、Mg、Taの各添加量は2.0%以下に制御することが推奨される。

#### 【0126】実施例15

本実施例では、種々の組成のAg-Nd基合金薄膜における耐食性を評価した。耐食性(耐酸化性)は、高温高湿試験(温度80℃、湿度90%、保持時間48時間)前後の反射率の低下量を調べて評価した。具体的には、高温高湿試験終了後の各試料について反射薄膜層の反射率(波長650nm)を測定し、試験前後の反射率の差(即ち、試験終了後の反射率の減少量)を算出すること\*

|              | 初期反射率<br>(%) | 高温高湿試験後の<br>反射率(%) | 反射率差<br>(%) |
|--------------|--------------|--------------------|-------------|
| 純Au          | 85.8         | 85.1               | -0.7        |
| 純Ag          | 90.5         | 83.5               | -7.0        |
| Ag-1%Nd      | 89.0         | 87.1               | -1.9        |
| Ag-1%Y       | 89.5         | 87.4               | -2.1        |
| Ag-1%Nd-1%Au | 88.8         | 87.7               | -1.1        |
| Ag-1%Nd-1%Cu | 88.6         | 87.4               | -1.2        |
| Ag-1%Nd-1%Pd | 86.7         | 85.5               | -1.2        |
| Ag-1%Nd-1%Mg | 86.2         | 84.4               | -1.8        |
| Ag-1%Nd-1%Ti | 86.4         | 84.8               | -1.6        |
| Ag-1%Nd-1%Ta | 86.1         | 84.5               | -1.6        |

【0128】純Agの場合、反射率低下量は-7.0%と大きく低下し、耐食性に劣っているが、AgにNd及びYを添加した合金では、反射率低下量は約-2.0%となり、耐食性は改善されている。更に、Ag-Nd

【0129】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体用反射層は上記の様に構成されているので、高反射率を有することは勿論のこと、ディスク基板(ポリカーボネート基板等)及びディスクを構成する他の薄膜に対する密着性に優れているか、Agの拡散に起因する結晶粒径の増大が抑制されるため、光情報記録媒体(読み込み型、追記型、および書換え型の各光ディスク)の性能や信頼性を格段に高めることができた。また、本発明のスパッタリングターゲットは、上記光情報記録媒体用反射層をスパッタリングにより形成するとき好適に使用され、形成される反射薄膜層の成分組成が安定しやすくなるというメリットの他、密着性、構造安定性、反射特性、耐食性(特に耐酸化性)等の諸特性にも優れた反射薄膜層が効率よく得られるというメリットも奏する。本発明の光情報記録媒体は、特に光磁気記録媒体を除く光情報記録媒体に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、読み込み専用光ディスクの基本構造を示す模式図である。

【図2】図2は、追記型光ディスクの基本構造を示す模式図である。

【図3】図3は、書換え型光ディスクの基本構造を示す模式図である。

【図4】図4は、実施例3のAg基合金反射薄膜層について、合金元素添加量と剥離荷重の関係を示すグラフである。

\*により耐食性(耐酸化性)を評価した。これらの結果を表6に示す。参考までに、純Au及び純Agの耐食性を併記すると共に、Ndの代わりにYを添加したAg-Y合金薄膜における耐食性も併記した。

【0127】

【表6】

【図5】図5は、実施例5のAg基合金反射薄膜層について、合金元素添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

【図6】図6は、実施例5のAg基合金反射薄膜層について、Cu添加量と反射率減少量の関係を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例6のAg三元基合金反射薄膜層について、第三成分の添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例6のAg三元基合金反射薄膜層について、第三成分の添加量と反射率減少量の関係を示すグラフである。

【図9】図9は、実施例7のAg-Cu-Au合金反射薄膜層について、Auの添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

【図10】図10は、実施例7のAg-Cu-Au合金反射薄膜層について、Auの添加量と反射率減少量の関係を示すグラフである。

【図11】図11は、実施例8のAg四元基合金反射薄膜層について、第四成分の添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

【図12】図12は、実施例8のAg四元基合金反射薄膜層について、第四成分の添加量と反射率減少量の関係を示すグラフである。

【図13】図13は、実施例10のAg四元基合金反射薄膜層について、第四成分の添加量と引張強度の関係を示すグラフである。

【図14】図14は、純Agにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

【図15】図15は、純Agにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

【図16】図16は、純Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

【図17】図17は、純Auにおける高温高湿試験後の

粒径を示す写真である。

【図18】図18は、Ag-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

【図19】図19は、Ag-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

【図20】図20は、Ag-0.5%Ndにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

【図21】図21は、Ag-0.5%Ndにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

【図22】図22は、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験前の粒径を示す写真である。

【図23】図23は、Ag-0.5%Nd-0.9%Cu-1.0%Auにおける高温高湿試験後の粒径を示す写真である。

\*

\*【図24】図24は、各種Ag合金薄膜における環境試験時間と結晶粒径の関係を示すグラフである。

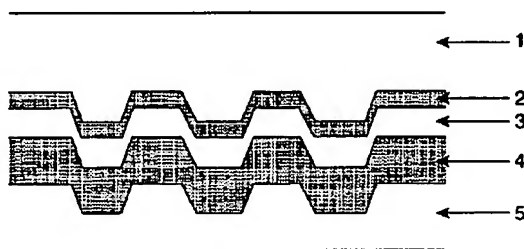
【図25】図25は、各種Ag合金薄膜における元素添加量と結晶粒径の関係を示すグラフである。

【図26】図26は、各種Ag合金薄膜における元素添加量と初期反射率の関係を示すグラフである。

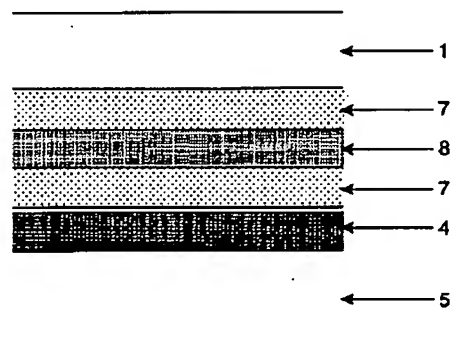
【符号の説明】

- 1 ポリカーボネート基体
- 2 半透明反射層
- 3 接着層
- 4 反射層
- 5 UV硬化樹脂保護層
- 6 有機色素層
- 7 誘電体層
- 8 記録層

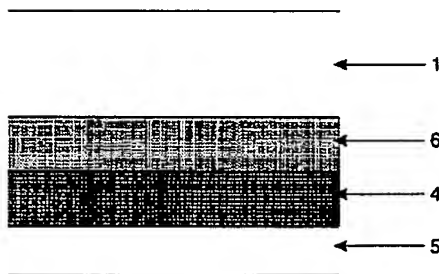
【図1】



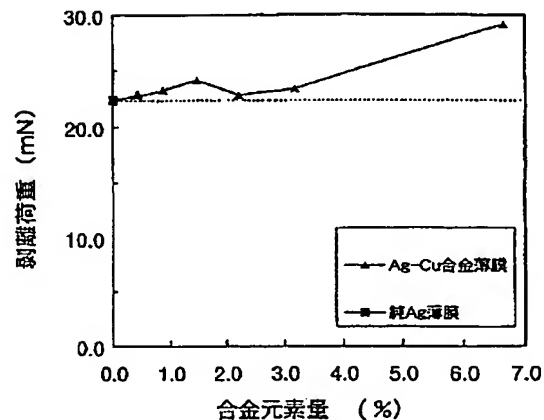
【図2】



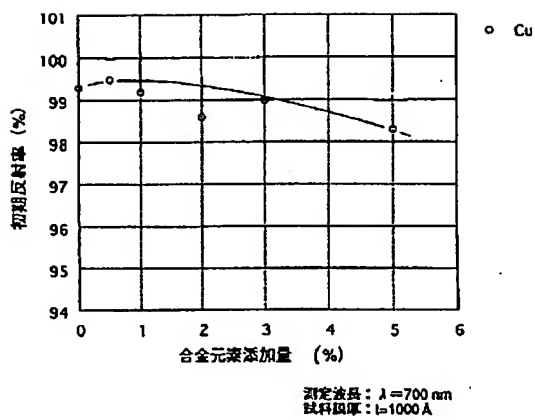
【図3】



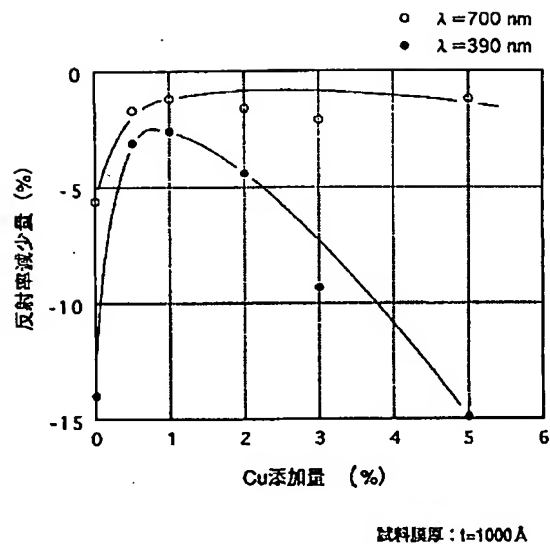
【図4】



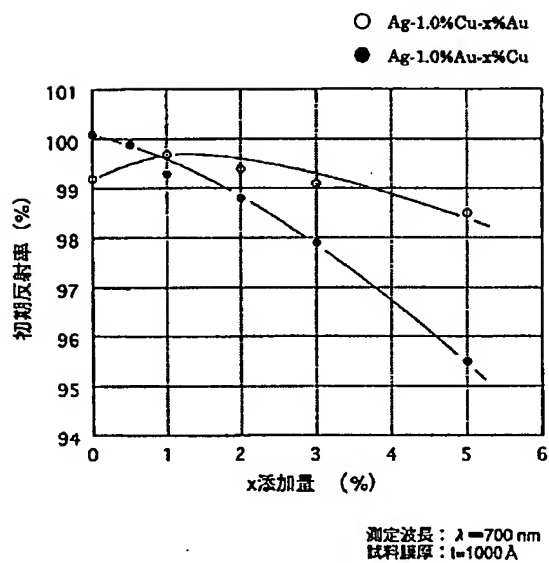
【図5】



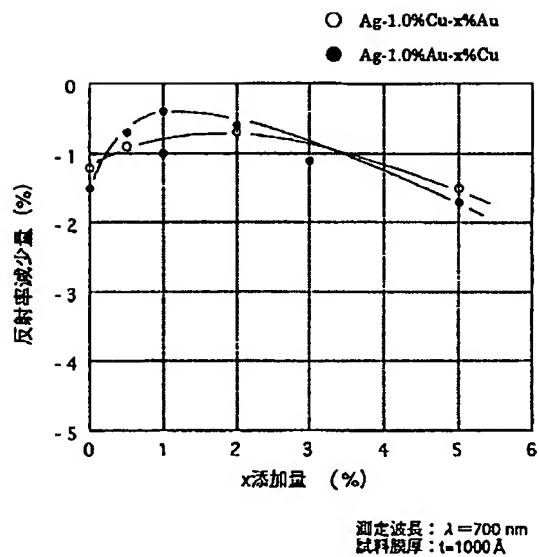
【図6】



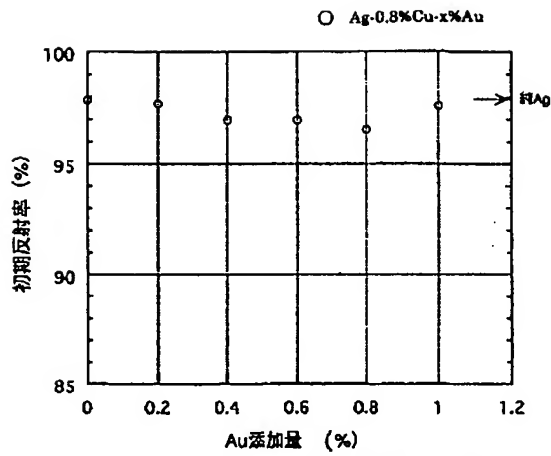
【図7】



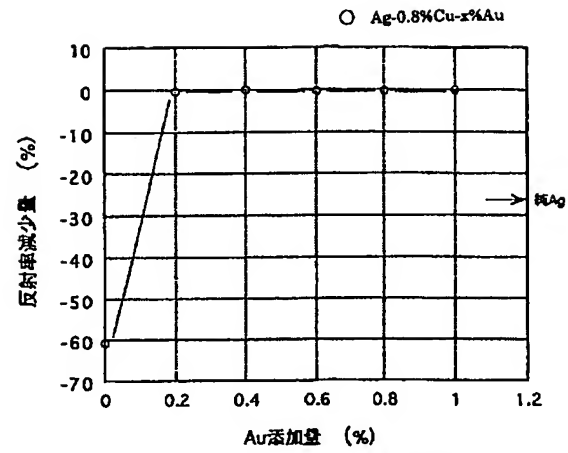
【図8】



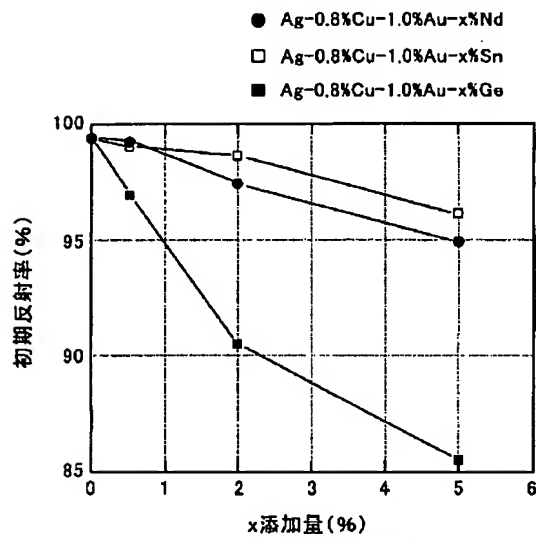
【図9】



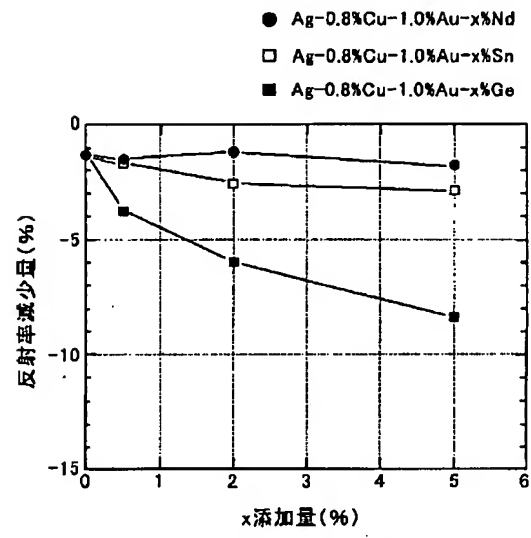
【図10】



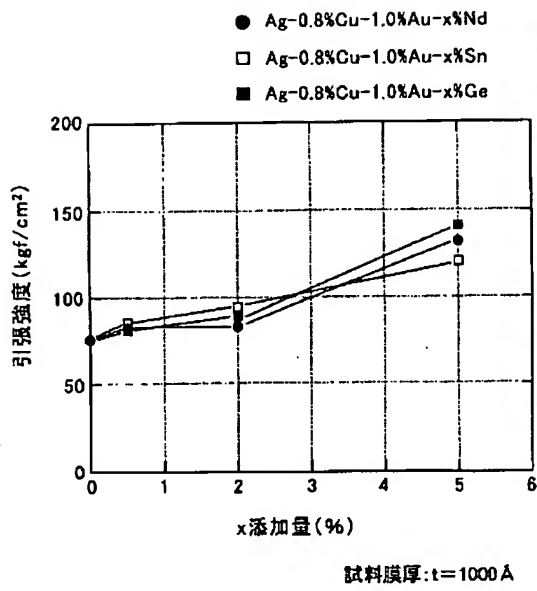
【図11】



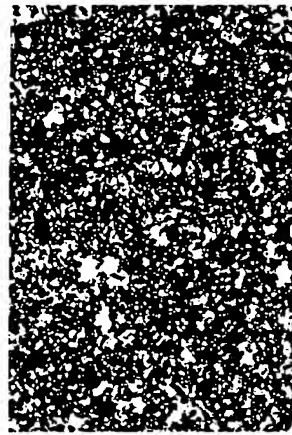
【図12】



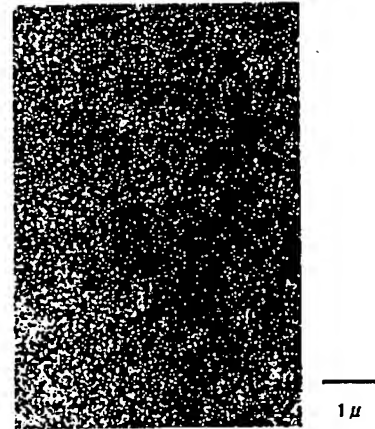
【図13】



【図14】



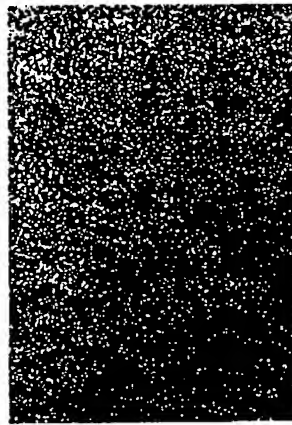
【図17】



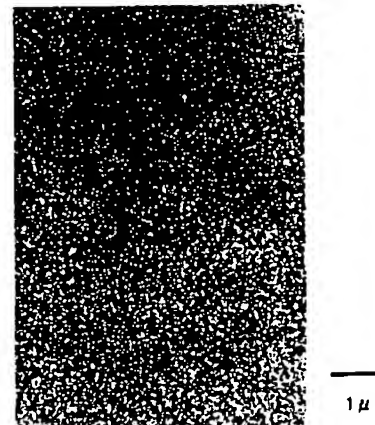
【図15】



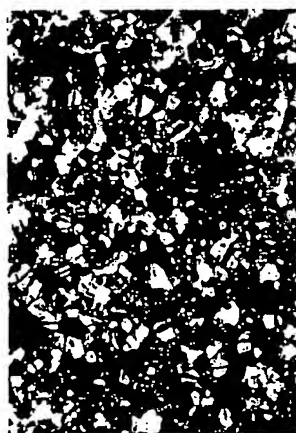
【図16】



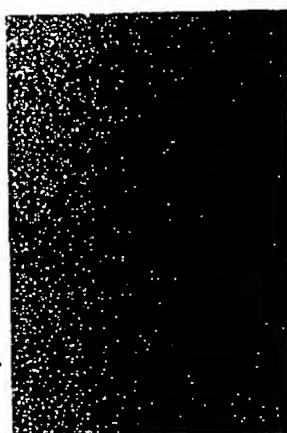
【図18】



【図19】

1  $\mu$ 

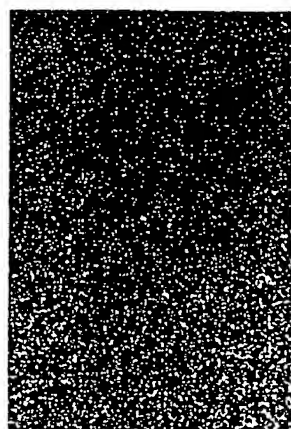
【図20】

1  $\mu$ 

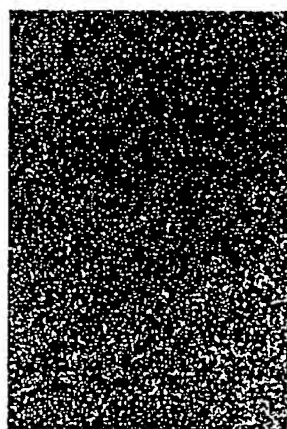
【図21】

1  $\mu$ 

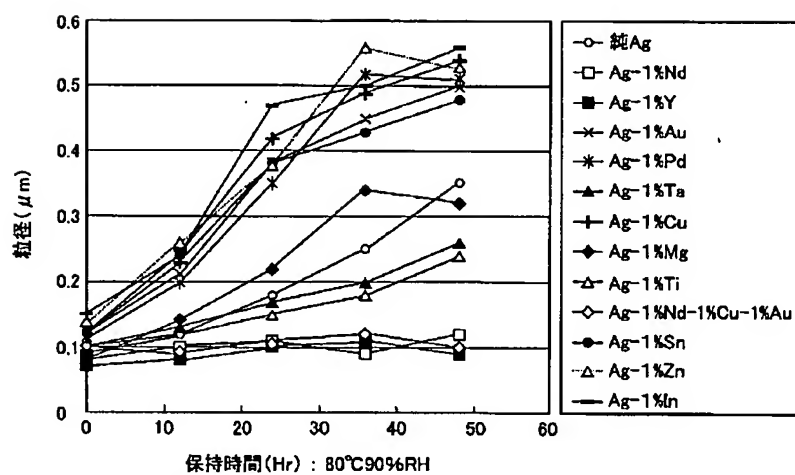
【図22】

1  $\mu$ 

【図23】

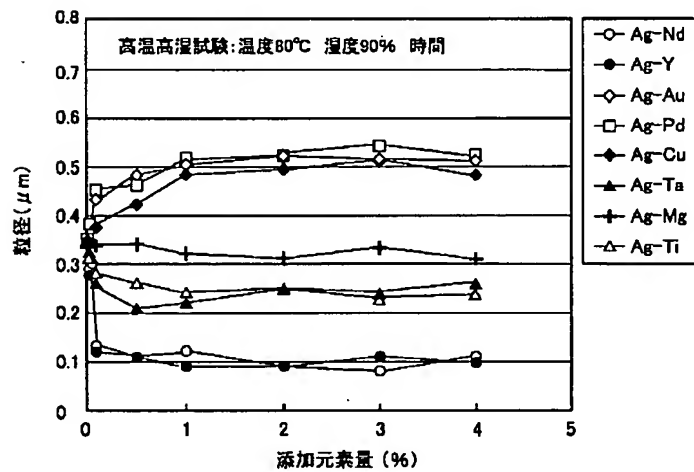
1  $\mu$ 

【図24】

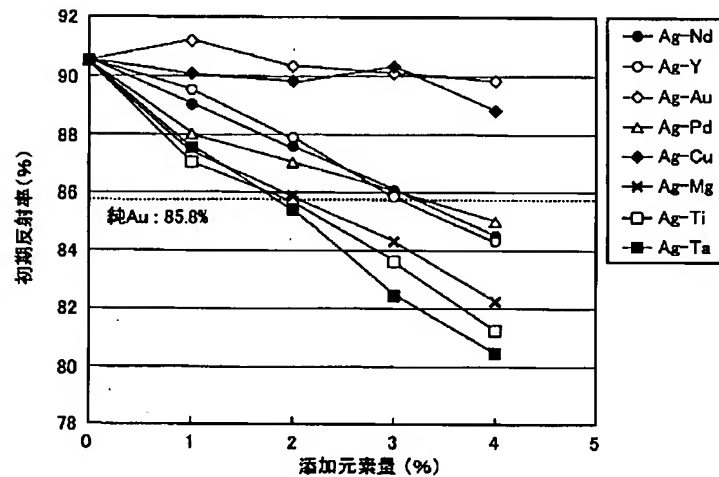




【図25】



【図26】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 3 C 14/34

G 1 1 B 7/26

識別記号

5 3 1

F I

C 2 3 C 14/34

G 1 1 B 7/26

ターム (参考)

A

5 3 1

(72)発明者 中井 淳一

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 藤井 秀夫

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

Fターム(参考) 4K029 AA11 BA22 BC01 BD09 CA05

DC04 DC39

5D029 LA13 LA19 LC02 LC04 MA13

MA17

5D121 AA05 EE03 EE14